PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
XII

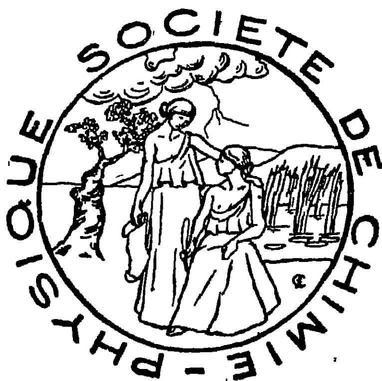
STRUCTURE DES MOLÉCULES

I. — Polarité des molécules.
II. — Structure des molécules déterminée par les Rayons X
III. — Spectres d'absorption des vapeurs et structure des molécules.
IV. — Prédissociation des molécules.
V. — Structure du benzène et de ses dérivés.

Conférences faites au laboratoire de M. Ch. Moureu
et à la Société de Chimie Physique

PAR

VICTOR HENRI
Professeur de Chimie physique à l'Université de Zurich



PARIS
LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE J. HERMANN
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1925

A

MA CHÈRE FEMME VÉRA

ET

A MES ENFANTS

HÉLÈNE

VICTOR-PHILIPPE

GEORGES-ALEXANDRE-VICTOR

Victor HENRI

INTRODUCTION

Ce n'est pas sans une certaine émotion que je prends la parole dans ce vieil amphithéâtre du Collège de France où, étant étudiant, je venais suivre l'enseignement de nos maîtres Berthelot et Schützenberger. Le premier m'initia aux éléments de la chimie organique et de la connaissance des gaz ; la subtilité et l'universalité de son esprit donnait toujours aux questions les plus élémentaires une marque de distinction qui s'est gravée dans ma mémoire. Le second nous enseignait, en 1893, la chimie physique, méconnue à ce moment dans l'enseignement classique ; c'est ici qu'il enseignait plus spécialement la cinétique et la statique chimique ; bien des remarques de son esprit si fin restaient pour nous incompréhensibles à cette époque.

J'ai été très touché par l'honneur que mon ami et maître M. Ch. Moureu m'a fait en m'invitant à venir faire une conférence sur un sujet qui m'est cher et auquel je me consacre depuis plusieurs années. Je tiens à l'en remercier bien vivement, ainsi que tous ceux qui sont venus m'écouter.

La rédaction que j'ai faite sur la structure du benzène et sur la polarité des molécules a dépassé de beaucoup les limites de cette conférence. Ayant été invité par la Société de Chimie Physique à faire une conférence à la Sorbonne sur la structure des molécules, j'ai joint les deux rédactions ensemble, de façon à présenter un tout, et exposer d'une façon générale l'état actuel de nos connaissances sur les molécules.

Cette question de la structure des molécules est aussi vieille que la Philosophie et la Science. On y a toujours travaillé et on continuera toujours. Il est bon de temps en temps de jeter un coup d'œil d'ensemble, de se demander où on en est, ne fait-on pas fausse route, y a-t-il lieu de continuer dans le même sens ? C'est ce coup d'œil que je vais essayer de présenter Il y a là un besoin réel. Le nombre de travaux augmente suivant une courbe exponentielle ; on a tendance à se perdre dans les détails ; une sorte de vogue règne dans la science actuelle, on est fasciné par la

théorie des quanta et par la théorie de Bohr, on croit presque avoir trouvé là la pierre philosophale. Et pourtant, voilà que Bohr lui-même avec Kramers et Slater transforme de fond en comble sa théorie ; il ne s'agit plus de passages réels des électrons d'une orbite sur une autre, mais seulement de *probabilités* de passage, c'est la lutte entre les *quanta*, d'une part, et les *interférences* avec la *dispersion* de l'autre, qui s'engage d'une façon aigue Or, toute la chimie se trouve actuellement sous l'influence de la théorie des quanta et de celle de Bohr, on doit donc plus que jamais examiner quelles sont les vraies bases *expérimentales*, qui subsisteront, quoi qu'il arrive des théories, sur lesquelles repose notre connaissance actuelle des molécules

Je pense que l'on aura de l'ensemble des faits, que j'ai réunis, l'impression que l'on possède une base solide, permettant de pousser l'analyse de la structure des molécules d'une façon vraiment sûre et qu'il y a là une orientation de la chimie physique actuelle, vers laquelle doivent se diriger les jeunes générations.

Dans l'exposé qui va suivre, je me suis avant tout placé à un point de vue purement expérimental Les théories ne sont exposées que pour coordonner et systématiser les résultats. Les données expérimentales que j'ai ainsi réunies ont été, soit puisées dans la littérature et, dans ce cas, bien souvent recalculées par moi, soit prises parmi des recherches personnelles que je poursuis depuis plus de dix ans avec de nombreux collaborateurs C'est grâce à cet ensemble de travaux, menés de front, qu'il a été possible d'arriver à des résultats ayant un certain caractère de généralité et qui sont très encourageants pour l'avenir Le développement de ces recherches a suivi une marche ascendante ; le recoupement des résultats et les nombreux cas de contrôle mutuel ont contribué pour beaucoup à provoquer un certain sentiment de sécurité et d'assurance dans l'énoncé de tout un ensemble de lois générales. Il est évident que dans la suite on devra retoucher certaines des conclusions énoncées peut-être d'une façon trop hypothétique, mais je pense que l'ensemble de faits réunis ici pourra rendre des services à tous ceux qui veulent approfondir la connaissance de la structure intime des molécules

Les recherches sur ce sujet provoquent un charme tout particulier, on s'y adonne non seulement avec son intellect, mais aussi avec ses sentiments, et c'est pour cela qu'il m'est impossible de détacher ces études de la pensée continuelle aux trois petits êtres chéris et à leur mère, auxquels je dédie cet exposé.

CHAPITRE PREMIER

FORMULES DE CONSTITUTION ET STRUCTURE DE LA MOLÉCULE DE BENZÈNE

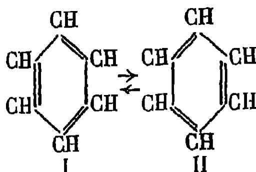
C'est cette année que l'on fêtera le centenaire de la découverte du benzène (faite en 1825) par le grand physicien Faraday, et voilà que de nouveau ce sont les physiciens qui s'attaquent au problème de la constitution et de la structure de ce carbure d'hydrogène qui est un des noyaux principaux du monde organique

Définissons d'abord le problème que nous nous proposons d'étudier Le benzène formé de six atomes de carbone et de six hydrogènes présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques. Il s'agit de donner une formule de constitution chimique telle que l'on puisse en déduire les diverses réactions chimiques du benzène, on devra, par conséquent, pouvoir prédire les différentes réactions et propriétés chimiques du benzène, c'est là un premier but. Mais ce n'est pas le seul que l'on se propose de résoudre ; on cherche à aller plus loin : on veut construire un modèle de la molécule du benzène, c'est-à-dire connaître quelle est en réalité la disposition des différents atomes de carbone et d'hydrogène dans la molécule, à quelle distance ils se trouvent les uns des autres, quels sont les mouvements qu'ils peuvent présenter à l'intérieur de la molécule et quelles sont les forces qui unissent les atomes les uns aux autres. Le chimiste s'intéresse surtout à une formule de *constitution* qui doit synthétiser les phénomènes chimiques, tandis que le physicien s'occupe plus particulièrement du problème de la *structure* de la molécule

Des méthodes physiques nouvelles, développées dans ces dernières années, permettent d'analyser plus profondément la structure intime de la matière; ces méthodes doivent être appliquées au problème de la structure du benzène ; elles ont déjà apporté un certain nombre de résultats intéressants, c'est une revue d'ensemble de ces résultats que nous chercherons à présenter ici.

Avant d'aborder ce problème il est utile de rappeler les diverses formules de constitution du benzène qui avaient été proposées, et d'indiquer quelques-unes des difficultés qui montrent nettement l'insuffisance de toutes ces formules

Il y a soixante ans (1865) KEKULE proposait la *formule cyclique*



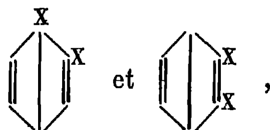
d'après laquelle chaque carbone est lié à deux atomes de C ; ces différents atomes se trouvent en mouvement d'oscillation continuel, de sorte que l'on a alternativement tantôt la formule I, tantôt la formule II. Cette formule rendait bien compte du fait qu'il n'existe pas d'isomères des monosubstitués du benzène, qu'il n'existe que trois isomères disubstitués, et trois trisubstitués, mais elle choquait les esprits de cette époque qui considéraient qu'une molécule doit être un édifice rigide, dans lequel les atomes ne bougent pas De plus, on ne comprenait pas pourquoi, malgré les liaisons doubles de cette formule, le benzène n'additionne que difficilement les halogènes, n'est pas oxydé par le permanganate et, en général, ne présente pas les caractères de non-saturation des composés aliphatiques, contenant plusieurs liaisons éthyléniques.

CLAUS proposait en 1867 une *formule diagonale*

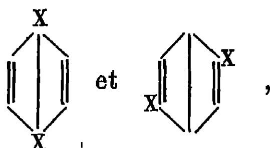


Cette formule évite la notion d'oscillation des atomes, elle a l'avantage de ne pas contenir de liaisons éthyléniques, elle rend bien compte de l'existence des différents isomères, à condition que l'on considère que les liaisons entre les carbones opposés sont différentes de celles entre les carbones voisins, en somme, elle présente beaucoup d'avantages sur la formule de KEKULÉ. Pourtant une série de difficultés ont été soulevées pour admettre cette formule, en particulier elle ne rend pas compte des propriétés de corps tels que le dihydrobenzène et le tétrahydrobenzène, dont les propriétés sont bien conformes à la formule de KEKULÉ.

L'étude des quinones conduisit DEWAR, en 1867, à proposer une nouvelle formule. Cette formule rend dans beaucoup de cas de grands services. On objecta à cette formule qu'elle exigeait l'existence de deux sortes de dérivés *ortho*



ainsi que de deux dérivés *para*



ce qui est contraire aux données admises en général Cette objection ne peut pas être considérée actuellement comme absolument décisive, en effet, des mesures précises sur les volumes moléculaires et les températures de fusion et d'ébullition ont montré que l'on doit, probablement, admettre l'existence de deux formes différentes de dérivés *ortho* ; la question n'est pas encore tranchée et il est bien probable que des recherches de haute précision permettront d'établir une pluralité des dérivés *ortho* et *para* (voir la discussion de cette question dans le livre de LE BAS, *The Molecular Volumes*, Longmans, 1915, p. 36).

A côté de ces formules planes on a proposé dès le début des formules spaciales du benzène, telles sont

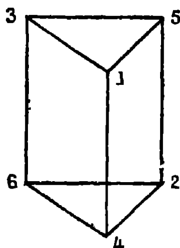


Fig 1.

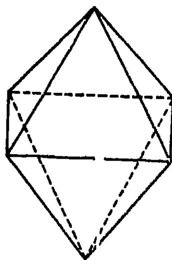


Fig 2

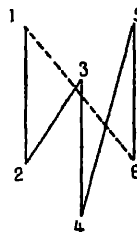


Fig 3

la *formule prismatique* de A. LADENBURG (1869) (fig. 1) ;
la *formule octaédrique* de JULIUS THOMSEN (1886) (fig. 2) ;
la *formule en zigzag* de VAUBEL (1894) (fig. 3) ;

la formule des six tétraèdres de Collie (1897), dans laquelle les six carbones sont réprésentés par des tétraèdres disposés aux sommets d'un hexagone gauche (fig. 4), ces tétraèdres étant supposés animés de mouvements de rotation.

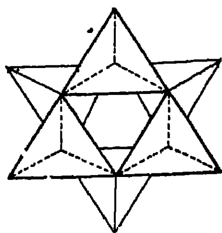
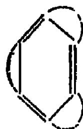


Fig 4

On objecte à toutes ces formules spaciales qu'elles ne rendent pas bien compte des cas d'isomérie des dérivés du benzène et qu'elles ne font pas ressortir les caractères chimiques de la molécule. Parmi ces caractères chimiques un premier groupe est relatif à la très grande stabilité chimique du benzène lui-même, tandis que les produits di et tétrahydrogénés possèdent les propriétés des composés non saturés. Pour traduire ce fait général par une formule de constitution, Armstrong (1887) et Baeyer (1888) proposèrent la *formule centrée* qui indique que les six valences non saturées des carbones se saturent mutuellement dans le cas des composés du benzène, tandis que dès que l'on introduit deux ou quatre hydrogènes ces valences non saturées donnent lieu à des liaisons éthyléniques.

Enfin Thiele (1899), en développant la même idée et en se basant sur le fait de l'influence mutuelle de deux liaisons éthyléniques en position conjuguée, propose une *formule* du benzène *avec des valences secondaires* :



Lorsqu'on examine ces différentes formules de constitution du benzène on trouve que chacune d'elles présente certains avantages, mais elles sont toutes insuffisantes. En effet, le nombre de propriétés chimiques que l'on cherche à embrasser dans une même formule est beaucoup plus grand que le nombre de possibilités que présente une formule quelconque, dans laquelle on assemble six carbones avec leurs quatre valences plus ou moins saturées.

Le principe directeur qui a déterminé toutes ces formules depuis Kekulé est l'identité des six hydrogènes du benzène, c'est-à-dire

la non-existence des isomères monosubstitués. Pourtant c'est précisément ce principe qui est mis en défaut dès que l'on considère les cinq hydrogènes restants d'un composé monosubstitué quel-

X
6 2
conque 5 3 . On sait en effet que l'introduction d'un nouveau
4

radical Y à la place d'un des cinq hydrogènes restants ne se produit pas du tout d'une façon indépendante de la place occupée par cet hydrogène. On sait que la position que viendra occuper un radical nouveau est déterminée par la nature du radical X du monosubstitué. La règle de BROWN et GIBSON (1892), complétée par A. HOLLEMAN (1910), indique, en effet, que les monosubstitués contenant les radicaux F, Cl, Br, I, CH_3, NH_2, OH, CH_2COOH, CH_2Cl, OCH_3, engendrent les bisubstitués *ortho* + *para*, tandis que les monosubstitués contenant les radicaux NO_2, COH, COOH, SO_3OH, $COCH_3$ CCl_3, engendrent des bisubstitués *méta*. C'est la *règle de l'orientation.*

Par conséquent, dans un monosubstitué quelconque les cinq hydrogènes ne sont plus du tout identiques entre eux. Aucune des formules précédentes ne rend compte de ces différences.

La difficulté apparaît d'une façon encore plus flagrante par suite de ce que nous appelons la *non-réciprocité des substitutions.*

X
Lorsqu'on introduit un radical Y dans un monosubstitué

X
et qu'on obtient le dérivé *méta* Y , il ne s'ensuit pas du tout

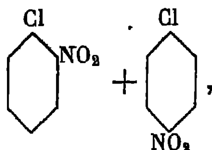
que réciproquement en introduisant dans le monosubstitué Y

le radical X on obtiendra aussi le dérivé *méta*

Ainsi, par exemple, en chlorant le nitrobenzène on obtient le

Cl
méta-chlorure de nitrobenzène NO_2 , tandis qu'en nitrant le

chlorure de benzène on obtient un mélange des dérivés *ortho* et *para*



ainsi que l'ont montré RICHE (1862), JUNGFLEISCH (1866) et SOKOLOFF (1866), de plus les proportions de ces dérivées sont différentes : on obtient en moyenne 30 0/0 du dérivé *ortho* et 70 0/0 du *para* (HOLLEMAN et B R. DE BRUYN, *R. 19*, 189, 1900)

Les formules de constitution du benzène indiquées plus haut ne permettent pas non plus d'expliquer les différences des réactions chimiques des disubstitués *ortho* et *para* d'une part et *méta* de l'autre. Ainsi, par exemple, on se demande pourquoi l'*ortho* et le *para*-chlorure de nitrobenzène réagissent avec la potasse en donnant les nitrophénols et KCl, tandis qu'il ne se produit aucune réaction entre KOH et le dérivé *méta*.

Le nombre d'exemples du même genre peut être multiplié indéfiniment, les défauts des formules de constitution du benzène ressortent ainsi d'une façon très nette. Ces mêmes défauts ne sont pas uniquement relatifs au benzène, ils sont d'ordre beaucoup plus général et s'appliquent à toutes les formules de constitution de la chimie organique.

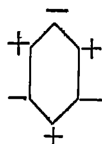
Le besoin d'une rénovation de la représentation des composés chimiques s'est fait de plus en plus sentir dans ces dernières années et un mouvement nouveau s'est dessiné qui aboutira à une transformation complète de la manière d'écrire les formules de constitution. Ce mouvement a été provoqué par l'introduction des idées nouvelles que la physique a acquises sur la structure des atomes et sur les forces de liaison entre les atomes.

Deux notions fondamentales ont été ainsi introduites .

1° Les molécules possèdent une polarité électrique et les forces de liaison entre les atomes ou groupes d'atomes dans une molécule sont de nature électrostatique ,

2° Ce sont les déplacements des électrons qui provoquent la polarité des molécules, et la valence des atomes doit être rapportée à certains électrons des atomes.

En appliquant ces idées au problème du benzène on a été conduit à proposer d'une part une formule avec polarité électrique



et d'autre part une formule électronique, développée surtout par HUGGINS en 1922 (*Amer. Journ. Chem. Soc.*, 1922).

Ces formules de constitution présentent toute une série d'avantages sur les formules anciennes, mais elles ne peuvent pas encore être considérées comme définitives, il reste encore toute une série de propriétés chimiques qui ne sont pas représentées par ces formules ; de plus, ce sont toujours des formules de constitution qui n'ont que des rapports très éloignés et très vagues avec la structure vraie de la molécule. Sur cette dernière question relative à la disposition des atomes, aux distances et à leurs mouvements, un ensemble de travaux récents sont venus apporter des précisions qu'il est important de coordonner.

Nous allons examiner d'abord quelles sont les bases expérimentales et les théories qui ont permis d'établir l'existence d'une polarité des molécules. Puis nous analyserons les théories électroniques de la valence et de la stabilité des molécules. Nous examinons ensuite ce que l'on peut appeler la dynamique des molécules, c'est-à-dire l'étude des différents mouvements intramoléculaires. Enfin nous présenterons un résumé de nos connaissances actuelles sur la structure des molécules en général et de la molécule de benzène en particulier.

CHAPITRE II

POLARITÉ DES MOLÉCULES

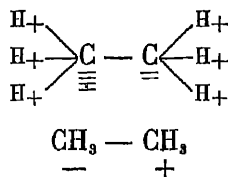
INTRODUCTION

L'idée que les atomes qui constituent les molécules sont chargés et que c'est grâce à ces charges que ces atomes sont liés entre eux est très ancienne. GROTTHUS avait développé cette idée dans son premier mémoire de 1805 sur l'électrolyse de l'eau, et BERZÉLIUS, à partir de 1811, établissait une théorie qui cherchait à ramener toutes les réactions chimiques à des actions électriques entre des atomes ou des radicaux chargés, les uns négativement, les autres positivement.

Cette théorie expliquait les phénomènes d'électrolyse et de dissociation électrolytique de certains composés, mais elle était stérile dès qu'il s'agissait de composés organiques ; aussi fut-elle abandonnée et on représenta les molécules organiques comme des édifices atomiques électriquement neutres.

Le commencement du XX^e siècle fut marqué par tout un mouvement de la physique moléculaire : les rayons X, les rayons cathodiques formés de corpuscules négatifs, les phénomènes radioactifs amenèrent la conviction de l'universalité des actions électriques dans toutes les transformations de la matière

J. J. THOMSON, en 1907, dans son livre classique sur la constitution corpusculaire de la matière, construisit une théorie des atomes et des molécules. D'après cette théorie, les molécules sont formées d'atomes qui s'unissent en échangeant des corpuscules négatifs ou, comme on dit maintenant, des *électrons*. Ainsi, par exemple, pour l'éthane, J J. THOMSON écrivait à cette époque la formule polaire



ou encore $\underset{-}{CH_3} - \underset{+}{CH_3}$

il en déduisait qu'il doit exister deux isomères du chlorure d'éthyle suivant que le Cl est uni au carbone négatif ou au carbone positif. De même pour l'éthylène il montrait que cette théorie conduit à l'existence de deux isomères. C'étaient là les premiers commencements d'une théorie qui allait se développer quinze années plus tard.

La théorie de J. J. Thomson était purement spéculative, on manquait de base expérimentale sur laquelle on puisse bâtir une théorie plus solide. L'évolution des idées a suivi une marche parfaitement logique : quatre esprits ont dirigé ce mouvement, ce sont Langevin, Debye, Bragg et Born. Voyons quelles ont été les principales étapes de ce développement

Première étape. — Langevin, 1910.

Les molécules sont anisotropes. Un champ électrique ou magnétique provoque une polarité électrique ou magnétique, différente suivant l'orientation de la molécule

On sait que presque tous les corps placés à l'état liquide ou gazeux dans un champ électrique acquièrent une biréfringence optique : un rayon lumineux polarisé perpendiculairement au champ électrique $\mathcal{E}$ présente un indice de réfraction n_1 différent de l'indice n_2 des rayons polarisés parallèlement au champ C'est le phénomène découvert par Kerr en 1875. La différence des deux indices, ordinaire et extraordinaire, est liée à la longueur d'onde et au champ électrique par la relation

$$\frac{n_1 - n_2}{\lambda} = B.\mathcal{E}^2.$$

La *constante de Kerr* B varie dans des limites très larges suivant les corps, on a, par exemple, pour la paraldéhyde

$$B = -7,13.B_0,$$

et pour le nitrobenzène

$$B = +100,70.B_0,$$

où B_0 est la valeur pour le sulfure de carbone, égale en unités C G S et en unités électrostatiques pour la raie jaune du sodium à

$$B_0 = +3,0.10^{-7}.$$

Cotton et Mouton découvrirent, en 1907, un phénomène analogue pour le champ magnétique : un corps placé dans un champ

magnétique $\mathcal{H}$ acquiert une biréfringence qui est donnée par la loi :

$$\frac{n_1 - n_2}{\lambda} = C.\mathcal{H}^2.$$

Pour le nitrobenzène on a $C = +2,53.10^{-12}$, λ étant exprimée en centimètres et le champ $\mathcal{H}$ en *gauss*.

Quelle est la raison de cette influence d'un champ électrique et d'un champ magnétique sur les propriétés optiques d'un corps quelconque? L'explication de ces phénomènes fut donnée par LANGEVIN en 1910 (*Le Radium,* VII, 249, sept 1910).

La marche du raisonnement suivie par LANGEVIN est exactement la même que celle qui lui avait permis, en 1905, de donner une théorie complète du paramagnétisme et de prévoir une série de faits nouveaux qui furent ensuite confirmés par l'expérience. C'est un raisonnement cinétique on considère la distribution statistique que prend un certain nombre de molécules assujetties, d'une part, à des mouvements d'agitation thermique, et, d'autre part, à une certaine action directrice qui tend à les orienter dans une certaine direction Si on désigne par w l'énergie d'une molécule orientée dans une direction d'angle θ, le nombre de molécules comprises dans un angle solide $d\omega$ autour de cette direction θ sera égal à

$$dN = A.e^{-\frac{w}{kT}} d\omega = 2\pi A\ e^{-\frac{w}{kT}}.\sin\theta\ d\theta.$$

où A est une constante et k la constante de BOLTZMANN

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,313\ 10^7}{6,06.10^{23}} = 1,372\ 10^{-16}\,\text{ergs}.$$

Le problème se ramène donc à calculer l'énergie w; la constante A se calcule par la condition que le nombre total de molécules dans 1 centimètre cube est égal à $\frac{N}{c}$ où c est la concentration, c'est-à-dire le nombre de molécules-grammes contenues dans un centimètre cube

Pour expliquer que les champs électrique et magnétique agissent sur les propriétés optiques des molécules, LANGEVIN suppose que *les molécules sont anisotropes,* assimilables à un ellipsoïde ; à l'état normal elles sont électriquement neutres, mais sous l'action d'un champ électrique apparaît une polarité électrique. Le moment électrique de la molécule ainsi polarisée est variable suivant la direction du champ par rapport aux axes de la molécule. Si $\mathcal{E}'$ est la valeur du champ électrique qui agit sur une

molécule isolée et θ l'angle que fait son grand axe avec la direction du champ, la molécule prendra un moment électrique dont la composante parallèle au grand axe sera $\alpha_1 . \mathcal{E}' . \cos\theta$ et perpendiculaire à cet axe $\alpha_2 . \mathcal{E}' \sin\theta$.

L'énergie potentielle de la molécule ainsi polarisée est donc égale à

$$w = -\frac{1}{2}[\alpha_1 \mathcal{E}' . \cos^2\theta + \alpha_2 \mathcal{E}' . \sin^2\theta] . \mathcal{E}' = -\frac{1}{2}\mathcal{E}'^2[\alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) . \cos^2\theta]$$

par conséquent sous l'influence d'un champ électrique extérieur $\mathcal{E}$ les molécules prendront une certaine distribution statistique. Le nombre de molécules dont le grand axe est compris dans un angle solide $d\omega$ autour d'une direction θ sera égal à

$$dN = C\, e^{\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2kT} \cos^2\theta\, \mathcal{E}'^2} . \sin\theta . d\theta.$$

L'anisotropie d'orientation des molécules sera ainsi déterminée par la grandeur

$$\varphi = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2k\,T} . \mathcal{E}'^2.$$

Langevin montre que la biréfringence optique $\frac{n_1 - n_2}{\lambda}$ est proportionnelle à cette grandeur φ.

Le champ électrique $\mathcal{E}'$ auquel est soumis une molécule isolée sous l'action d'un champ extérieur $\mathcal{E}$, que l'on fait agir sur un ensemble de molécules, est lié au *pouvoir inducteur spécifique* K de la substance par la relation .

$$\mathcal{E}' = \frac{K + 2}{3}\, \mathcal{E}$$

la biréfringence optique sera donc proportionnelle à l'expression :

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{18\, k . T}\, (K + 2)^2 . \mathcal{E}^2.$$

par conséquent la *dissymétrie électrique* d'une molécule pourra être déduite de la constante de Kerr Cette dissymétrie électrique d'une molécule peut être représentée par la différence $\alpha_1 - \alpha_2$ ou mieux, d'après Langevin, par la valeur

$$\delta = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} .$$

L'étude de la propagation de la lumière dans un milieu formé de molécules anisotropes soumises à un champ électrique $\mathcal{E}$ conduisit Langevin à *prévoir* les cinq lois suivantes :

1° La biréfringence optique est proportionnelle au carré du champ :

$$\frac{n_1 - n_2}{\lambda} = B.\mathcal{E}^2.$$

2° Il existe entre les deux indices n_1 et n_2 et l'indice de réfraction de la substance normale n_0 une relation numérique :

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = -2.$$

Cette relation fut confirmée par des expériences faites bien plus tard, en particulier par PAUTHENIER en 1920 (*Ann. de Phys.*, *14*, 239, 1920)

3° La valeur numérique de la constante de KERR est donnée par la relation .

$$B = \frac{(K-1)(K+2)(n_0^2-1)(n_0^2+2)}{40.\pi R\,T\,c.\lambda\,n_0}.\delta.\delta_0$$

où δ et δ_0 sont les dissymétries électrique et optique des molécules.

La constante de KERR diminue donc, lorsque la température s'élève, ce qui est conforme aux expériences

4° Lorsqu'on étudie la biréfringence électrique (et magnétique) pour des longueurs d'onde différentes, l'expression

$$\frac{n_0(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)^2}$$

doit rester constante. C'est la relation qui avait été obtenue expérimentalement par HAVELOCK et par COTTON et MOUTON.

5° Pour l'indice normal n_0, ainsi que pour les indices n_1 et n_2, on doit avoir la relation

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\;\frac{1}{d} = C^{te},$$

ces constantes étant indépendantes de la température

Pour des longueurs d'onde très grandes cette expression se transforme en

$$\frac{K-1}{K+2}\;\frac{1}{d} = C^{te}$$

où K est le pouvoir inducteur spécifique (ou constante diélectrique) de la substance et d sa densité.

Examinons d'abord de plus près la relation 3° entre la constante de KERR et le produit des dissymétries électrique et optique des molécules $\delta.\delta_0$ (Pour des longueurs d'onde très grandes δ_0 se confond avec δ).

Lorsqu'on veut analyser de plus près la structure d'une molécule, ce qui importe avant tout de connaître c'est le degré d'anisotropie de cette molécule. Ce degré d'asymétrie électrique et optique ne sera pas donné directement par la valeur de la constante de Kerr, comme l'ont souvent supposé un grand nombre d'auteurs. Cette asymétrie sera proportionnelle à la grandeur suivante

$$\delta.\delta_0 = b \cdot \frac{\beta \cdot n_0 \cdot \theta}{(K-1)(K+2)(n_0^2-1)(n_0^2+2)}$$

où b est un coefficient de proportionnalité numérique égal à $40.\pi RT\lambda$.

Nous avons calculé pour un certain nombre de corps les valeurs proportionnelles à la dissymétrie des molécules ; elles sont données dans la dernière colonne du tableau suivant :

Substances	B	K	n_0	$c.10^3$	$a\ \delta\delta_0$
Hexane	1,73	1,86	1,36	7,7	16,4
Cyclohexane	2,30	2,05	1,48	9,3	17,5
Benzène	12,1	2,26	1,501	11,3	67,3
Toluène	24,3	2,4	1,495	9,4	90,8
o-xylène	41,2	2,52	1,505	8,3	108,7
m-xylène	24,4	2,22	1,497	8,2	113,2
p-xylène	22,6	2,15	1,498	8,2	121,9
Mésitylène	18,7	2,3	1,49	7,2	67,8
C_6H_5Cl	385	5,80	1,526	9,9	27,0
C_6H_5Br	374	5,6	1,560	9,6	25,7
C_6H_5I	288	4,6	1,627	9,0	23,5
$C_6H_5NO_2$	40 070	37,5	1,553	9,7	21,8
o-$C_6H_4\ CH_3\ NO_2$	5 400	26,2	1,56	8,5	16,2
Alc propylique	— 77	22	1,386	13,4	— 13
Acétone	505	20,7	1,36	13,8	6,4
Ether ethylique	— 20	4,37	1,351	9,7	— 5,3

Ce tableau montre que la molécule de benzène présente une asymétrie électrique et optique bien supérieure à celle du cyclohexane; ce résultat peut être rapproché du fait que le benzène cristallise dans le système rhomboedrique, tandis que le cyclohexane dans le système cubique, et nous verrons plus loin que Bragg a montré qu'il existe une relation entre les éléments de symétrie du cristal et ceux de la molécule. On voit également, d'après les nombres du tableau, que l'introduction d'un groupe CH_3 et surtout de deux CH_3 augmente beaucoup l'anisotropie de la molécule de benzène, aussi ces substances cristallisent-elles dans le système monoclinique.

LANGEVIN a ainsi posé une première base très solide à l'investigation de la structure des molécules ; il a montré qu'un grand nombre de faits expérimentaux s'expliquent d'une façon quantitative par l'hypothèse de la structure anisotrope des molécules A l'état normal il admet que ces molécules sont électriquement neutres ; mais sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique elles acquièrent une polarisation électrique ou magnétique variable suivant la direction du champ.

De plus, LANGEVIN a donné une impulsion très importante au développement de la physique moléculaire en apportant une méthode de raisonnement très générale qui permet de traiter tous les problèmes, où on cherche à analyser la distribution des molécules sous l'action de forces quelconques Cette méthode de raisonnement, que nous avons résumée plus haut, a été suivie par PIERRE WEISS, DEBYE, BORN, GANS et beaucoup d'autres physiciens qui l'ont appliquée à l'étude des problèmes les plus divers.

Deuxième étape. — DEBYE, 1912

Les molécules d'un grand nombre de corps possèdent à l'état normal une polarité électrique. Dipôles

La théorie des molécules anisotropes électriquement neutres conduit à la relation entre la constante diélectrique K et la densité qui est la même que pour les molécules isotropes

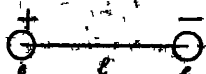
$$\frac{K-1}{K+2}\,\frac{1}{d} = C^{te},$$

cette constante doit être indépendante de la température.

Ce résultat théorique est contraire aux expériences qui montrent que pour un grand nombre de corps la constante varie avec la température, elle diminue lorsque la température s'élève. Pour expliquer cette variation avec la température en appliquant la méthode de raisonnement de LANGEVIN pour une distribution statistique des molécules soumises aux agitations thermiques d'une part et à l'action d'un champ électrique de l'autre, DEBYE a émis l'hypothèse que les molécules possèdent déjà, à l'état normal, une certaine polarité électrique : le centre de gravité des charges négatives ne se confond pas avec le centre de gravité des charges positives. La molécule est assimilable à un doublet ou *dipôle* ayant un certain moment électrique μ égal à

$$\mu = l.e$$

où l est la longueur du dipôle et e la charge de chacun des pôles.



Lorsque les molécules ne sont pas trop rapprochées (cas des gaz) DEBYE a montré que l'on obtient la relation théorique :

$$\frac{K-1}{K+2}.T = a + b.T$$

où a et b sont deux constantes caractéristiques de la substance. Le moment électrique de la molécule est donné par la relation .

$$\mu = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{k.a}{N}\frac{M}{d}}$$

où k est la constante de BOLZMANN $= \frac{R}{N} = 1,372.10^{-16}$, M la masse moléculaire, d la densité et N le nombre d'Avogadro 6,06 10^{23}. On a donc, en substituant toutes les valeurs numériques :

$$\mu = 0,127.10^{-19} \sqrt{\frac{a\ M}{d}}$$

Cette théorie de DEBYE s'applique bien au cas des gaz et des vapeurs où on néglige l'action mutuelle des molécules

Lorsque les corps se trouvent à l'état liquide, on doit tenir compte du champ électrique créé par les molécules polarisées ; ce champ électrique est très considérable, il est, en effet, égal dans les liquides tels que l'eau, l'éther, l'alcool, le chloroforme, le toluène, etc , à 3000 à 150000 unités électrostatiques, c'est-à-dire à 1 à 50 millions de volts par centimètre ; ces champs électriques énormes, dans lesquels sont plongées les molécules des corps liquides, donnent une explication des forces de cohésion et des forces capillaires; ils permettent de calculer la constante d'attraction moléculaire a de VAN DER WAALS, ainsi que l'a montré DEBYE en 1920 (*Physikal. Zeit.*, *20*, 160, 1919 ; *21*, 178, 1920 ; *22*, 302, 1921).

Pour le calcul du moment électrique des molécules dans le cas où on tient compte du champ moléculaire, la formule de DEBYE doit être modifiée ; le calcul complet a été fait par GANS (*Annalen d. Phys* , *64*, 481, 1921) aussi bien pour la constante diélectrique que pour la biréfringence électrique (phénomène de KERR) Il arrive à une formule de la forme

$$\frac{K-1}{K+2}\ \frac{1}{d} = C + \frac{A}{T}\quad \varphi\left(\frac{T\sqrt{1-\gamma\ d}}{B.\sqrt{d}}\right).$$

A, B et γ sont des constantes qui dépendent du moment électrique de la molécule. Cette formule de GANS a été utilisée par ISNARDI (*Physik. Zeit.*, *22*, 230, 1921 ; *Zeit. f Phys* , *9*, 152, 1922) ; P. LERTES (*Zeit. f Phys* , *6*, 257, 1921) et CH. P. SMYTH (*Phil. Mag* , *45*, 849, 1923 ; *47*, 530, 1924 ; *J Amer. Chem. Soc.*, *46*, 2151, 1924) pour le calcul des moments électriques d'un grand nombre de molécules différentes.

CH. P. SMYTH a légèrement modifié la formule de GANS en remarquant que la constante C peut être calculée à partir de l'indice de réfraction d'après la relation

$$C=\left(1-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\cdot\frac{1}{d}$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la fréquence ultra-violette caractéristique que l'on peut calculer à partir de la variation de la réfraction avec la longueur d'onde. La valeur du moment électrique d'une molécule est dans ce cas égale à

$$\mu=\sqrt{\frac{3RT}{4N.\tau}\sqrt{\frac{s^3M}{\pi Nd}-\frac{3M^2C^2}{2\pi^2N^2}}}$$

τ est une constante que l'on calcule à partir de la valeur de la constante diélectrique d'après une relation donnée par GANS, et s est la plus petite distance à laquelle peuvent se rapprocher deux molécules Cette distance est donnée directement par la valeur de la constante b de l'équation d'état de VAN DER WAALS.

Etant donné que la connaissance de la polarité électrique des molécules joue un rôle tout à fait fondamental pour toute la chimie, nous avons réuni dans le tableau suivant toutes les valeurs qui ont été obtenues jusqu'ici par des auteurs différents Le moment électrique μ est représenté en unités électrostatiques multipliées par 10^{10} De plus ce moment étant égal à

$$\mu=l\,e$$

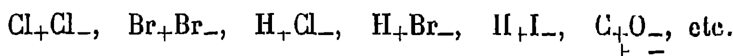
nous avons calculé la longueur correspondante du dipôle en divisant μ par la charge élémentaire $e = 4{,}77.10^{-10}$, ces longueurs des dipôles sont exprimées en unités Ångström (10^{-8} cm), ce qui permet de mieux les comparer aux grandeurs des molécules, qui sont, comme on sait, de quelques unités Ångström.

Substances	$\mu.10^{10}$	l	Auteurs
Cl_2 vapeur	1,3	0,027 Å	EVERSHEIM, SMYTH.
Br_2 vapeur	5,8	0,12	SCHAEFER et SCHLUNDT, SMYTH
HCl vapeur	10,34		ZAHN.
HBr vapeur	7,9		ZAHN.
HI vapeur	3,82		ZAHN.
H_2O liquide à 4°	9,9		SMYTH.
» liquide à 30°	10,4		SMYTH.
» vapeur à 100°	18,7		JONA.
» vapeur à 178°	19,8		SMYTH
H_2S vapeur à 50°	10,4		SMYTH.
SO_2 vapeur	17,6		JONA.
CO vapeur	1,18		WEIGT.
CO_2 vapeur	1,42		WEIGT.
NH_3 liquide à 15°	11,0		SCHAEFER et SCHLUNDT.
NH_3 vapeur	15,3		JONA.
CH_4 vapeur	$<$ 0,5		RIEGGER
CCl_4 liquide	4,8		ISNARDI.
$CHCl_3$ liquide	12,6		ISNARDI.
$CHBr_3$ liquide	9,7		TURNER, SMYTH.
CH_2Cl_2 liquide	17,3		BÄDEKER, SMYTH
Hexane liquide	0		SMYTH.
Octane liquide	0		SMYTH
Amylène liquide	4,9		SMYTH.
Hexylène liquide	2,8		SMYTH.
Alcool méthylique liquide à 20°	14,3		SMYTH
» vapeur à 93°	18,6		JONA, SMYTH.
Alcool éthylique vapeur	18,5		GRIMM et PATRICK.
Alcool propylique	19,8		SMYTH.
Alcool amylique	21,5		SMYTH.
Alcool allylique	17,1		SMYTH.
Acétone liquide	20,8		GRIMM et PATRICK.
Aldéhyde acétique liquide	16 9		SMYTH
Ether éthylique liquide à 20°	14,2		SMYTH.
» vapeur à 100°	15,1		SMYTH.
Sulfure diéthylique liquide	15,8		SMYTH.
Méthylamine liquide	12,2		SMYTH.
Ethylamine liquide	12,6		SMYTH.
Benzène liquide	2		GRAFFUNDER.
Toluene liquide	4,9		LERTES.
o-xylène liquide	5,8		SMYTH.
m-xylène liquide	4,6		ISNARDI.
p-xylène liquide	2,3		SMYTH.
Mésitylène liquide	3,6		SMYTH.
Chlorobenzène liquide à 20°	14,2		SMYTH, LERTES.
Bromobenzène liquide à 20°	12,9		LERTES.
Aniline liquide à 18°	12,7		SMYTH.
» liquide à 75°	13,5		SMYTH.

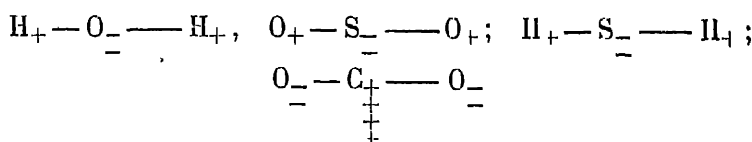
Substances		$\mu\ 10^{19}$	l	Auteurs
o-toluidine liquide à 20°	. .	13,0		SMYTH
Nitrobenzène liquide	. . . .	7,1		LERTES.
Acétophénone liquide	. . .	25,6		SMYTH.
Benzaldéhyde liquide	. .	18,8		SMYTH.
Cristaux liquides	.	30 à 90		BORN.

RÉSULTATS

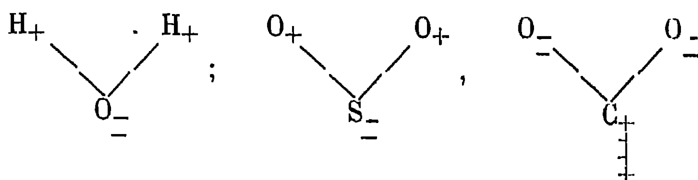
1° Le tableau précédent nous apprend que même les molécules les plus simples, telles que le chlore, le brome, l'oxyde de carbone, les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique possèdent une polarité électrique, on doit donc écrire les formules de ces molécules en faisant ressortir l'existence de cette polarité :



2° Pour des molécules formées de trois atomes l'existence d'un moment électrique indique que la molécule est ou bien asymétrique, les atomes étant situés en ligne droite, mais l'un des atomes plus éloigné, comme le représentent les formules :



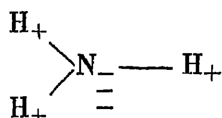
ou bien les atomes ne sont pas disposés en ligne droite ainsi que le montrent les formules suivantes :



il faudra avoir recours à d'autres propriétés pour décider laquelle de ces formules est valable Nous verrons que dans les cas de la vapeur d'eau, de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux et du sulfure de carbone, c'est la deuxième manière de représenter qui semble mieux répondre aux faits, tandis que pour l'acide carbonique l'angle est très grand, de sorte que c'est la première formule qui devrait être préférée.

3° Pour la molécule d'ammoniaque l'existence d'un moment électrique qui est très considérable montre que l'un des hydrogènes

est plus éloigné de l'azote que les deux autres, et on doit représenter la formule de la façon suivante :

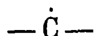


Ce résultat doit être rapproché du fait que la chaleur qui correspond à la substitution du premier hydrogène de l'ammoniaque par un groupe CH_3 est différente des chaleurs de substitution des deux autres hydrogènes par des CH_3, ce qui avait conduit JULIUS THOMSEN à admettre que dans la méthylamine l'azote est pentavalent

4° Les molécules de méthane et surtout de tétrachlorure de carbone possèdent aussi une certaine polarité électrique ; il semble donc que *les quatre valences du carbone ne sont pas identiques entre elles*, les molécules de CH_4 et de CCl_4 ne sont donc pas des tétraèdres aussi réguliers qu'on est habitué à le représenter ordinairement

Ce résultat est en parfait accord d'une part avec l'étude des spectres d'absorption infra-rouge du méthane qui a été bien étudié par COOLEY en 1923 (*Physical Rev*, *21*, 376, 1923) ; cet auteur a montré que l'on obtient un spectre complet de vibration et de rotation de la molécule à partir duquel on déduit le moment d'inertie égal à 5,6 10^{-40}. D'autre part FOWLER (*Proc Roy Soc*, *105*, 299, 1924) a obtenu les spectres des atomes de carbone ionisés une, deux, trois et quatre fois C_+, C_{++}, C_{+++}, C_{++++}, et il résulte de ses mesures spectrales que les différents électrons de valence du carbone ne sont pas identiques entre eux Ces mesures conduisent à admettre que deux électrons de valence du carbone se trouvent sur les orbites elliptiques 2_1, tandis que deux autres sur les orbites circulaires 2_2 BOHR avait par contre admis dans son schéma de structure des éléments développé avec COSTER que les quatre électrons de valence du carbone sont tous les quatre sur des orbites elliptiques de même nombre de quanta 2_1

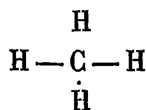
On devrait donc, dans la représentation du carbone, indiquer cette différence des quatre valences. On devrait écrire l'atome de carbone sous la forme



où les points représentent les électrons de valence à orbites circulaires 2_2, et les traits les électrons de valence à orbite elliptique 2_1 L'énergie nécessaire pour enlever à l'atome de carbone le pre-

mier électron de valence 2_2 est égale à 7 — 8 volts = 172 000 cal. p. gr. mol, celle qui est nécessaire pour enlever les deux électrons 2_2 est égale à 24,3 volts = 559 000 cal p. gr. mol. (1 volt = 23 070 cal. p gr. mol).

Cette inégalité des différentes valences du carbone permet de rendre compte de l'apparition d'une polarité électrique dans le méthane, dont la formule devrait s'écrire :



et de même pour les dérivés chlorés et aminés du méthane.

5° L'introduction d'un, deux ou trois halogènes dans la molécule de méthane à la place des hydrogènes crée une forte polarité de la molécule.

6° Toutes les molécules contenant des atomes d'oxygène possèdent une forte polarité électrique, telles sont les molécules des alcools, des cétones, des éthers et des aldéhydes. Dans toutes ces molécules l'oxygène est chargé négativement. Cette polarité que l'oxygène provoque dans une molécule entraîne toute une série de propriétés particulières de ces molécules, c'est ainsi que nous savons, d'après les recherches de Langmuir et surtout de Adam (*Proc Roy. Soc* *99*, 336; *101*, 452, *101*, 516, *103*, 676, *103*, 687; *106*, 694), que les molécules oxygénées, en adhérant à une surface quelconque, forment une couche monomoléculaire, dans laquelle les molécules se fixent à la surface par le bout contenant l'oxygène.

D'une façon tout à fait générale, la polarité des molécules doit jouer un rôle important dans les phénomènes d'adsorption, on s'explique ainsi que les molécules entières peuvent être adsorbées sur des colloïdes ou des surfaces solides quelconques, comme l'a montré Cl Fromageot (*C R*, *179*, novembre 1925) dans le cas des acides gras et de leurs sels Ainsi l'acide acétique qui est très peu dissocié, mais dont la molécule est fortement polarisée, est bien plus fortement adsorbé par le charbon que ne l'est l'acétate de sodium qui est complètement dissocié en ions L'adsorption n'est pas un phénomène uniquement ionique, elle peut être moléculaire dans le cas de molécules polarisées, les forces qui produisent l'adsorption sont avant tout de nature électrostatique.

7° Les carbures d'hydrogène saturés (hexane, octane, etc), ont des molécules électriquement neutres, mais lorsqu'on introduit

une ou plusieurs liaisons éthyléniques la molécule devient polarisée

8° La molécule de benzène semble avoir une faible polarité électrique, quoique sur ce point tous les auteurs ne sont pas d'accord entre eux Les dérivés du benzène possèdent tous une polarité électrique ; cette polarité est particulièrement forte pour les dérivés halogénés et aminés ; elle est nette pour le toluène ; elle n'est pas la même pour les trois xylènes : c'est le dérivé *ortho* qui présente la polarité la plus forte, puis vient le *méta*, tandis que le *para* a le moment électrique le plus faible.

Cette différence entre les dérivés *ortho* et *para* est très intéressante ; en effet, dans toutes les réactions où on produit des didérivés du benzène on obtient soit un mélange *ortho* + *para*, soit le dérivé *méta* seul ; dans le premier cas on a toujours une prédominance du dérivé *para*, on a en général $\frac{1}{3}$ d'*ortho* et $\frac{2}{3}$ de *para*. Cette plus grande facilité de formation du dérivé *para* doit être rapprochée du fait que le moment électrique pour le dérivé *para* est environ deux fois inférieur à celui du dérivé *ortho* Nous reviendrons, dans la suite, encore sur ces différences

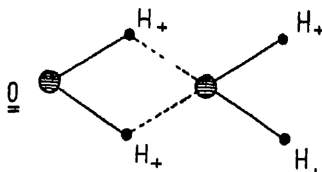
9° Les dérivés du benzène contenant de l'oxygene ont une très forte polarité électrique Ce fait doit être rapproché du résultat que nous avons obtenu avec KLINGSTEDT (*C. R*, *171*, 812, 1922) d'après lequel tous les dérivés oxygénés du benzène présentent dans l'eau et dans les alcools des spectres d'absorption totalement différents de ceux des solutions dans l'hexane ; ceci signifie que ces molécules forment avec l'eau et les alcools des composés d'addition plus ou moins définis ; il est probable que la forte polarité électrique des molécules d'eau et des alcools, ainsi que des dérivés oxygénés du benzène explique la formation de ces composés d'addition

10° A la fin du tableau précédent nous avons indiqué les valeurs des moments électriques des cristaux liquides. Ces moments ont été mesurés par BORN et ses élèves, les valeurs sont extrêmement élevées, jusqu'à 90.10^{-19} ; ce fait doit être rattaché à la formation des alignements réguliers des molécules dans les cristaux liquides ; alignements si importants en biologie Lorsqu'on chauffe un de ces corps, le premier changement d'état donne lieu à une dislocation de certaines liaisons, mais les molécules restent encore soit distribuées régulièrement en feuillets, soit en filaments vermiformes ; ces distributions parallèles des molécules étant produites par suite de la très forte polarité électrique de ces molécules Ce n'est

qu'en chauffant encore plus fortement que les mouvements d'agitation thermique produisent une dislocation des alignements réguliers et on obtient un liquide homogène isotrope. On peut calculer, à partir des valeurs du moment électrique des molécules, à quelle température l'agitation thermique provoquera une dislocation des alignements Ce calcul a été fait par Born (*Ann. d. Phys., 53*, 1918) et les résultats concordent très exactement avec les expériences On doit rapprocher ces faits des observations faites en biologie sur la sensibilité très grande des liquides ou produits organiques aux variations de la température Les molécules des éthers de la cholestérine ou des différents lipoïdes ont en effet des moments électriques très élevés, elles formeront donc très facilement des filaments; ces derniers seront disloqués par une élévation de la température.

Ces études quantitatives sur la polarité électrique des molécules sont seulement les premiers essais ; mais on voit déjà qu'il y a là une orientation importante qui ouvrira des vues nouvelles sur le mécanisme des réactions chimiques et sur un grand nombre de propriétés chimiques et physiques des corps. Déjà le premier examen rapide des nombres du tableau précédent montre que les corps, dont les molécules ont les plus forts moments électriques, se polymérisent le plus facilement en formant des molécules doubles ou multiples, ce qui s'explique par une neutralisation mutuelle des dipôles. Ceci permet d'indiquer les formules de constitution de ces polymères, ainsi que cela a été indiqué, par exemple, pour les cétènes par G. Lardy (*Journ. de Chim phys.*, 1924)

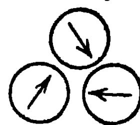
Lorsqu'il se forme un polymère formé de deux molécules polarisées, le minimum de l'énergie potentielle correspond à la disposition parallèle des dipôles placés bout à bout (+ → −)(+ → −) ainsi pour la molécule d'eau nous écrirons pour les molécules doubles la formule :



Pour un assemblage de trois molécules le minimum d'énergie

potentielle correspond à la disposition en triangle.

Il est facile d'étendre la série pour des polymères plus élevés.



Champ moléculaire. — Nous avons déjà indiqué plus haut qu'à partir des valeurs du moment électrique, on peut calculer le champ électrique dans lequel se trouvent les molécules d'un corps gazeux ou liquide, ce champ moléculaire est égal à

$$F = n \mu$$

où n est le nombre de molécules contenues dans 1 centimètre cube. Ainsi à la pression atmosphérique et à 0°, $n = 2{,}7.10^{19}$, le champ moléculaire est donc égal à

$$F = 2{,}7.\mu\ 10^{19} u\ e.s = 810.\mu\ 10^{19} \text{ volts par centimètre}$$

Dans les vapeurs des molécules ayant un moment électrique voisin de $12\ 10^{-19}$, le champ moléculaire est ainsi égal à 10 000 volts par centimètre. Dans les liquides le champ moléculaire est beaucoup plus grand, on trouve, par exemple, pour l'eau liquide, F = 26 400 000 volts par centimètre ; pour l'acétone liquide, F = 13 400 000 volts par centimètre ; pour le benzène, F = 1 080 000 volts par centimètre. Ce sont, on voit, des champs extrêmement intenses qui exercent des influences très fortes sur les mouvements des électrons et, par conséquent, sur les propriétés optiques des corps. C'est ainsi que l'on peut expliquer l'élargissement et la fusion des bandes étroites dans les spectres d'absorption des liquides ; c'est là un phénomène général qui doit être rattaché au phénomène de Stark relatif à l'action d'un champ électrique sur les raies spectrales.

Une application intéressante des résultats précédents est l'étude de l'influence de la nature du solvant sur les spectres d'absorption. On obtiendra un spectre qui se rapprochera le plus de celui de la vapeur d'un corps en prenant un solvant dont les molécules ne sont pas polarisées, par exemple le pentane, l'hexane, l'heptane, etc C'est, en effet, dans ces solvants que le spectre est le plus voisin de celui de la vapeur, ainsi que nous l'avons montré avec M Klingstedt Ceci nous a conduit à désigner les spectres d'absorption dans l'hexane sous le nom de *spectre normal*

Ces résultats expérimentaux, qui ont montré d'une façon absolument indubitable l'existence d'une polarité électrique d'un

grand nombre de molécules, permettent d'envisager sous un point de vue nouveau le problème de la structure des molécules et des diverses réactions chimiques. Avant d'aborder ce problène, nous devons encore chercher à analyser la cause qui produit cette polarité des molécules. C'est là un sujet très aride sur lequel ce n'est qu'à peine un an qu'on a commencé à acquérir des données précises, grâce aux travaux de l'école de Gottingue dirigés par Born.

Troisième étape. — Born et Heisenberg, 1923.

Les atomes et les ions acquièrent sous l'influence d'un champ électrique une polarité, ils sont polarisables ou, comme on dit, « déformables ».

La discussion de la biréfringence des cristaux de carbonate de calcium sous ses deux formes — *spath* et *aragonite* — avait conduit M. Brillouin en 1913 (*Ann. de phys. et chim*, *28*; 48, 567; 1913; *29*, 473 *Rapports du Conseil de physique de Solvay*, Bruxelles, 1913; Paris, t. II, pp 185-234) à admettre que non seulement les molécules sont anisotropes, mais que les atomes eux-mêmes, surtout des éléments plurivalents, ont une certaine anisotropie et que sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique ils se déforment, cette « *déformabilité* » se manifestant par l'apparition d'un certain moment électrique μ dont la grandeur est proportionnelle au champ. Comme argument en faveur de cette théorie M. Brillouin citait le fait que le pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ d'un corps diffère souvent de la somme des pouvoirs réfringents des atomes, dont sont formées les molécules.

Dans le cas d'un cristal non-cubique la théorie électronique de H. A Lorentz conduit à la relation

$$\frac{n_1^2-1}{(1+\sigma_1)n_1^2+2-\sigma_1}\;\frac{M}{d}=\text{const}$$

n_1 étant l'indice dans une certaine direction, et σ_1 un coefficient numérique qui dépend de la distribution des atomes dans le plan correspondant. Pour une distribution cubique σ_1 est nul M. Brillouin indique que si l'on pouvait calculer la valeur de σ_1 à partir de la distribution des molécules dans un cristal on pourrait calculer la biréfringence d'un cristal donné Ce travail de Brillouin avait été fait avant les recherches de Bragg sur l'analyse de la structure des cristaux au moyen des rayons X, ces dernières

recherches furent publiées à partir de 1913 et elles jetèrent un jour nouveau sur le problème de la structure des molécules

Dans son mémoire classique sur la relation entre la vitesse de propagation de la lumière et la densité des corps, H. A. Lorentz avait admis déjà en 1878 « qu'une force électrique produit dans chaque molécule d'un corps isotrope un moment électrique proportionnel à la force elle-même et ayant la même direction que cette dernière » ; ce moment électrique μ est donc égal à

$$\mu = \alpha . \mathcal{E}$$

où α est une constante qui dépend de la nature des molécules. Cette constante α est appelée la constante de *déformabilité* du corps.

Si on désigne par n_0 l'indice de réfraction d'un corps de poids moléculaire M et de densité d pour des rayons de grande longueur d'onde (rayons électriques), Lorentz a montré que l'on a pour un corps isotrope

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N . \alpha = 2{,}54\ 10^{24}\ \alpha$$

où N est le nombre d'Avogadro $= 6{,}06.10^{23}$.

Si les molécules du corps sont formées de a atomes A, b atomes B, etc., on peut chercher à représenter le pouvoir réfringent du corps par la somme suivante

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} [a . N\alpha_1 + b\ N\alpha_2 + \quad]$$

α_1, α_2, . . étant les déformabilités des différents atomes

Toute une série d'auteurs et plus particulièrement Chéneveau et, en 1923, Wasastjerna ont ainsi calculé pour les différents atomes ou ions les valeurs des pouvoirs réfringents atomiques. On peut donc, à partir de ces valeurs, calculer les coefficients de déformabilité des différents atomes. Ces coefficients atomiques ne sont pas absolument constants, ils varient un peu sous l'influence de la nature des atomes environnants et suivant les liaisons entre les atomes ; ce sont là des variations de second ordre, qui sont très importantes à connaître pour l'analyse des liaisons dans les molécules et qui ont été plus spécialement étudiées par Fajans et Joos (*Zeit. f Phys* , *23*, 1, 1924)

Mais au point de vue de la structure des molécules il faut avant tout déterminer les valeurs moyennes des coefficients de déformabilité des atomes. C'est ce travail qui a été poussé très à fond par Born et Heisenberg (*Ann. d. Phys.*, *74*, 1, 1924 ; *Zeit. f. Phys.*. *23*,

388, 1924), HEISENBERG (*Zeit. f. Phys*, *26*, 196, 1924) et KORNFELD (*Zeit. f. Pys.*, *26*, 205, 1924).

L'analyse de la structure des molécules développée par ces auteurs repose sur l'hypothèse fondamentale que les molécules sont formées d'ions Dans les molécules les atomes sont liés entre eux par des forces électrostatiques ; les électrons de valence se déplacent de sorte que certains atomes acquièrent une charge positive, tandis que d'autres une charge négative. Ceci revient à dire que dans une molécule telle que NaCl la configuration électronique Na_+Cl_- est plus stable, c'est-à-dire correspond à une énergie potentielle plus petite, que celle de la configuration neutre NaCl.

Cette hypothèse est appuyée par tout un ensemble de recherches sur la diffraction des rayons X par les cristaux, par les phénomènes d'électrolyse et par l'ensemble des études sur les moments électriques des molécules, que nous avons résumés plus haut.

Les atomes qui forment les molécules étant ainsi à l'état ionisé, il en résulte que dans une molécule un atome quelconque est soumis à l'action d'une force électrique provenant des autres atomes. Cette force électrique produit une certaine polarisation ou déformation électronique de cet atome qui est mesurée par un certain moment électrique $\mu_1 = \alpha_1 \mathcal{E}_1$, où α_1 est le coefficient de déformabilité de l'atome, $\mathcal{E}_1$ le champ électrique résultant des autres atomes de la molécule. Ce champ intramoléculaire dépend des distances qui séparent les atomes les uns des autres et des charges électriques de ces atomes.

BORN et HEISENBERG ont montré que les valeurs des déformabilités des différents atomes ionisés peuvent être déterminées par trois méthodes différentes :

1° *Méthode spectrale.* — D'après la formule de RITZ, les fréquences des raies spectrales dans les séries peuvent être ramenées à la forme générale suivante :

$$\nu = B.z^2 \left[\frac{1}{\left(m + s + \frac{\sigma}{m^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(n + p + \frac{\pi}{n^2}\right)^2} \right] = \frac{W_m - W_n}{h}$$

où B est la constante universelle de BALMER-RYDBERG, z la charge effective de l'ion, m et n des nombres entiers, s et σ, p et π des constantes caractéristiques des différentes séries ; W_m et W_n sont les énergies de l'atome à deux états différents.

En développant la théorie de BOHR-SOMMERFELD les auteurs calculent l'énergie d'un atome en tenant compte de la déformabilité

de son ion. Ainsi, par exemple, pour l'atome Na on peut considérer l'électron de valence comme gravitant autour du reste de l'atome Na_+ ; le champ électrique $\frac{e}{r^2}$ exercé par cet électron provoque une polarisation de l'ion Na_+ avec production d'un moment électrique $\mu = \alpha \frac{e}{r^2}$, ce moment électrique agit à son tour sur l'électron de valence, la force d'attraction est égale à $\frac{2\alpha e^2}{r^5}$ et l'énergie potentielle correspondante est égale à

$$-\frac{\alpha e^2}{2.r^4}$$

L'énergie potentielle totale de l'atome pourra ainsi être développée en une série de termes suivant les puissances croissantes de $\frac{1}{r}$, le premier étant $-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$

. On arrive ainsi à rattacher la déformabilité α de l'ion Na_+ aux coefficients s, σ, p, π de la formule de RITZ

Les valeurs de ces coefficients sont très bien connues d'après les recherches des spectroscopistes On peut donc par cette méthode calculer pour chaque ion la valeur de la constante de déformabilité α.

Les formules définitives auxquelles arrivent BORN et HEISENBERG sont :

$$s = -\frac{3z^2.\alpha}{4a^3k^5} \text{ et } \sigma = \frac{z^2\,\alpha}{4a^3k^3}$$

où $a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0{,}532.10^{-8}$ cm est le rayon de l'orbite monoquantique de l'électron dans l'atome d'hydrogène et k le quantum azimutal du terme de la série considérée

Les auteurs ont ainsi calculé les valeurs des déformabilités pour les ions Li_+, Na_+, K_+, Rb_+, Cs_+, Mg_{++}, Sr_{++}, Al_{+++}, et Si_{++++} pour lesquels les séries spectrales sont très bien étudiées.

Nous donnerons dans un tableau d'ensemble les valeurs numériques obtenues ainsi pour les déformabilités des ions On trouvera dans le livre récent de BORN, *Vorlesungen uber Atommechanik* (Springer, 1925, in-8°, 358 p.), un exposé complet très clair de cette question de la déformabilité des ions

Une théorie analogue a été développée presque simultanément par JONES et BOYCE (*Proc Roy. Soc*, *106*, 773, déc. 1924), ces auteurs ont calculé l'énergie potentielle d'un atome d'une façon plus complète. Ils arrivent à un résultat pour le calcul de la

déformabilité d'un ion, à partir des constantes de la formule de Ritz, qui est un peu différent de celui de Born et Heisenberg, mais l'ordre de grandeur est le même

Le problème de la déformabilité des ions a été ensuite traité d'une façon très complète par D. R Hartree (*Proc. Roy. Soc* , *106*, 552, nov. 1924) et tout récemment par E. Schrödinger (*Ann der Phys* , 1925) Ces auteurs calculent la déformabilité à partir des différences entre les termes des séries spectrales de l'hydrogène et ceux des séries des différents ions Na_{+}, Mg_{++}, Al_{+++}, Si_{++++} Les déformabilités, calculées ainsi pour chaque ion, ont une valeur parfaitement constante pour les différents termes d'une même série; mais cette valeur varie d'une série à l'autre.

La déformabilité des ions peut être considérée comme bien acquise ; les difficultés subsistent seulement dans le calcul précis des valeurs numériques. Ce sujet nécessite encore de nouvelles recherches.

2° *Méthode réfractométrique.* — La deuxième méthode est celle de H A. Lorentz qui repose sur la formule que nous avons indiquée plus haut :

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4\pi}{3}\left[a\,N\alpha_1+b.N\alpha_2+\dots\right]$$

où M est le poids moléculaire d'une molécule formée de a atomes A, b atomes B, etc

Dans le cas de molécules binaires, par exemple de NaCl, le pouvoir réfringent est égal à la somme

$$N(\alpha_1+\alpha_2)$$

où α_1 et α_2 sont les déformabilités des ions Na_{+} et Cl_{-} ; cette méthode donne donc toujours des sommes et ne permet pas de calculer les valeurs isolées α_1 et α_2

En combinant cette méthode avec la méthode optique précédente, qui a fourni les valeurs de α pour certains ions metalliques, on peut par simple soustraction déterminer les valeurs des déformabilités d'un très grand nombre d'ions différents, tels que les halogènes, F_{-}, Cl_{-}, Br_{-}, I_{-}, l'oxygène $O_{=}$, le soufre S , etc.

Les valeurs calculées se contrôlent mutuellement. Ainsi on calcule pour un ion tel que Cl_{-} la déformabilité à partir des sels de Li, Na, K et on trouve pour $\alpha(Cl_{-})$ les nombres suivants 2,84 ; 3,05 , $3{,}25\times10^{-24}$, ces nombres varient autour d'une moyenne $3{,}05.10^{-24}$, que l'on prend ainsi pour la mesure de la déformabilité de l'ion chlore.

Un deuxième contrôle est fourni par la comparaison avec les az rares pour lesquels le pouvoir réfringent donne directement ι mesure de la déformabilité des atomes, puisque les molécules e ces gaz sont monoatomiques. On doit théoriquement trouver uc la déformabilité de l'argon doit être intermédiaire entre celle e l'ion Cl_- et celle de K_+, on trouve en effet les nombres suiants :

$$\begin{array}{lccc} & Cl_- & A & K_+ \\ \alpha\, 10^{24} = & 3{,}05 & 1{,}63 & 0{,}87 \end{array}$$

Enfin un troisième contrôle est fourni par la troisième méthode ɜ calcul de la déformabilité des ions

3° *Méthode de Kramers.* — Kramers (*Zeit. f. Phys*, *13*, 312,)23) a montré dans son étude sur l'atome d'hélium que l'on doit voir pour les éléments appartenant à la même période de la table es éléments la relation

$$\alpha = C(z - \gamma)^3$$

ı α est la déformabilité, C une constante, z le nombre atomique ; l'élément et γ une constante qui représente l'effet produit par s électrons internes des différents niveaux sur la charge posive du noyau. Cette constante γ est égale

pour les électrons de niveau	K	à	0
» »	L	à	6
» »	M	à	13
» »	N	à	28
» »	O	à	46

ınsi par exemple on a

pour le Cl $z - \gamma = 17 - 13 = 4$
pour le Br $z - \gamma = 35 - 28 = 7$
pour l'I $z - \gamma = 53 - 46 = 7.$

Par conséquent lorsque pour un élément d'une période on a éterminé la valeur de α, la relation précédente permet de calculer la constante C et par conséquent on peut calculer pour tous s éléments de la même période les valeurs des déformabilités s ions correspondants.

Résultats. — En combinant ainsi ces différentes méthodes les ıteurs ont déterminé les valeurs des constantes de déformabilité

pour un grand nombre d'éléments. Le tableau suivant contient l'ensemble des résultats obtenus ainsi :

Constantes de déformabilité des ions. $\alpha . 10^{24}$.

		He 0,20	Li^{+} 0,075	Be^{++} 0,028	B^{+++} 0,0145	C^{++++} < 0,01
$O^{=}$ 1,3	F^{-} 0,99	Ne 0,39	Na^{+} 0,21	Mg^{++} 0,12	Al^{+++} 0,065	Si^{++++} 0,043
$S^{=}$ 5	Cl^{-} 3,05	A 1,63	K^{+} 0,87	Ca^{++} 0,57	Sc^{+++} 0,38	Ti^{++++} 0,27
$Se^{=}$ 6,4	Br^{-} 4,17	Kr 2,46	Rb^{+} 1,81	Sr^{++} 1,42	Y^{+++} 1,04	Zr^{++++} 0,80
$Te^{=}$ 9,6	I^{-} 6,28	X 4,00	Cs^{+} 2,79	Ba^{++} 2,08	La^{+++} 1,56	Ce^{++++} 1,20

Les nombres du tableau précédent indiquent les valeurs moyennes avec une précision qui souvent ne dépasse pas 20 0/0, de plus les valeurs de α varient pour un ion donné, suivant la nature des autres ions qui se trouvent dans la molécule et suivant la nature des liaisons, de sorte que l'on ne doit considérer les valeurs indiquées dans le tableau que comme une première approximation (1).

ENERGIE POTENTIELLE DES MOLÉCULES. — La connaissance de la déformabilité des différents ions est importante pour l'analyse de la structure des molécules et de leur polarité ; on peut, en effet, calculer les conditions de stabilité d'une molécule formée de plusieurs ions, lorsque l'on connaît les valeurs de α pour chacun. Voici, par exemple, comment on procède pour une *molécule binaire*, telle que NaCl considérée à l'état de vapeur.

Cette molécule est formée des ions Na_{+} et Cl_{-} situés à une dis-

(1) Nous avons introduit dans le tableau précédent comme valeur de α pour l'oxygène, 1,3, en nous basant sur les mesures de la réfraction des carbonates, surtout de la calcite et de l'aragonite faites par W L BRAGG (*Proc Roy Soc* *106*, 346, oct 1924) qui a trouvé pour le pouvoir réfringent de $O_{=}$ la valeur 3,30, de même pour le soufre nous avons choisi $\alpha = 5$

tance r. On calcule l'énergie potentielle de cette molécule. Cette énergie est égale à la somme de plusieurs termes, qui sont :

a) l'attraction mutuelle des ions; potentiel $= -\frac{e^2}{r}$;

b) la répulsion des ions donnée par l'étude de la compressibilité des cristaux; potentiel $= +\frac{b}{r^9}$, le coefficient b pouvant se calculer à partir des constantes du réseau cristallin, comme l'a montré BORN;

c) l'attraction des ions par les dipôles produits par la déformabilité des ions, potentiel $= -\frac{e\mu_1}{r^2} - \frac{e\mu_2}{r^2}$, μ_1 et μ_2 étant les moments des dipôles;

d) l'action mutuelle des dipôles les uns sur les autres; potentiel $= -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}$;

e) l'énergie quasiélastique des dipôles; potentiel $= \frac{\mu_1^2}{2\alpha_1} + \frac{\mu_2^2}{2\alpha_2}$

La position d'équilibre des ions Na_+ et Cl_- correspond au minimum de cette énergie potentielle; en écrivant les conditions de minimum on arrive pour l'énergie potentielle de la molécule à l'expression suivante.

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0}\left[\frac{8}{9} + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2r_0^3} + \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2r_0^3}\right)^2 + 2\,\frac{\alpha_1.\alpha_2}{r_0^6}\right]$$

pour la distance r des ions Na_+ et Cl_- on trouve

$$r = r_0 - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{4.r_0^2}$$

et pour le moment électrique de la molécule

$$\mu = e.r\left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0^3}\right)$$

Dans ces formules r_0 est égal à la distance $\frac{\delta}{2}$ entre les ions dans un cristal multipliée par un facteur numérique voisin de l'unité; ce dernier peut être calculé à partir de la compressibilité du cristal. Pour NaCl et des sels de même réseau cristallin, ce facteur est égal à 0,86. D'après les mesures directes avec les rayons X on sait que $\frac{\delta}{2} = 2{,}81.10^{-8}$ cm., de sorte que $r_0 = 2{,}42.10^{-8}$ cm.

Comme, d'autre part, nous avons vu plus haut que pour

Na_+ $\alpha_1 = 0{,}21.10^{-24}$ et pour Cl_- $\alpha_2 = 3{,}05.10^{-24}$, on trouve que dans la molécule de NaCl à l'état de vapeur la distance entre les atomes de sodium et de chlore est égale à $r = 2{,}29.10^{-8}$ cm., la molécule est polarisée et a un moment électrique égal à $\mu = 109.10^{-19}$. Dans la molécule de NaCl à l'état de vapeur les atomes sont donc plus rapprochés entre eux que dans un cristal de chlorure de sodium, en effet dans ce dernier la distance est égale à $2{,}81\ 10^{-8}$ cm

La formule qui donne la valeur de r montre que dans une molécule binaire les atomes seront d'autant plus rapprochés les uns des autres que la somme des déformabilités $\alpha_1 + \alpha_2$ sera plus grande. On trouve par exemple :

pour NaF distance des atomes *dans la molécule* $1{,}92\ 10^{-8}$, *dans le cristal* 2,01 ,

pour RbBr distance des atomes *dans la molécule* $2{,}80.10^{-8}$, *dans le cristal* 3,45 ;

pour CsJ distance des atomes *dans la molécule* $3{,}11.10^{-8}$, *dans le cristal* 3,94.

Ces considérations permettent donc de calculer toute une série de données relatives à l'*état statique* des différentes molécules binaires.

On se demande d'une part si on ne peut pas appliquer les mêmes méthodes de calcul pour connaître la structure de molécules plus compliquées formées d'un nombre plus grand d'atomes ; d'autre part ne pourrait-on pas attaquer le problème dynamique des mouvements de vibration que peuvent présenter les atomes à l'intérieur des molécules Ces deux problèmes ont été résolus pour des molécules formées de trois atomes par Heisenberg, et pour certaines molécules de quatre atomes par Kornfeld et par Hund. Les résultats obtenus sont importants.

Molécules triatomiques. — Le type de molécules triatomiques le plus simple est AB_2, Heisenberg a calculé les conditions d'équilibre pour le cas idéal où les trois atomes sont disposés en ligne droite, A étant au milieu Le cas où les trois atomes forment un triangle peut être calculé par des méthodes analogues, ainsi que l'a fait Hund (*Zeit. f. Phys.*, *31*, 81, 1925) ; les résultats sont absolument comparables.

On calcule pour une molécule de ce genre l'énergie potentielle ; le calcul est plus simple lorsque seulement l'atome A possède un coefficient de déformabilité α appréciable, c'est par

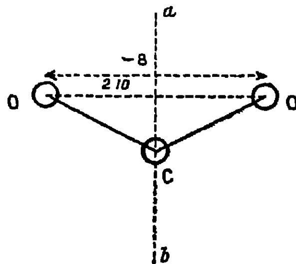
exemple le cas des molécules H_2O, H_2S, etc , mais au point de vue du résultat général il n'y a pas de différence avec les autres molécules où tous les atomes A et B présentent une certaine déformabilité.

On trouve que lorsque la déformabilité dépasse une certaine limite il existe deux positions d'équilibre, qui sont .



la position symétrique est instable, tandis que *c'est la structure asymétrique qui est stable*; les deux atomes B doivent donc se trouver à des distances différentes de l atome A Cette asymétrie est d'autant plus forte que la déformabilité de l'atome A est plus grande. Ainsi, si on admet que les molécules H_2O, H_2S, SO_2 sont rectilignes, puisque la déformabilité des ions $O_=$ et $S_=$ est forte, on doit s'attendre à trouver une asymétrie de ces molécules, elles auront donc une certaine polarité électrique, les deux atomes d'hydrogène, dans les cas de H_2O et H_2S, ou les deux oxygènes, dans le cas de SO_2, sont liés d'une façon inégale à l'atome central.

Par contre, si la déformabilité de l'atome central est faible comme, par exemple, pour l'ion carbone où $\alpha < 0{,}01.10^{-24}$ il n'y a qu'une seule position d'équilibre, c'est celle qui correspond à la structure symétrique Ainsi les molécules CO_2 et CS_2 si elles étaient rectilignes devraient être symétriques Or, on trouve pour ces molécules une certaine polarité électrique, nous avons vu en effet plus haut que pour CO_2 $\mu = 1{,}42\ 10^{-19}$ et pour CS_2 $\mu = 1{,}3\ 10^{-19}$, nous sommes ainsi conduits à admettre que ces molécules ne présentent pas la forme rectiligne, mais sont de la forme triangulaire. L'angle β peut être calculé d'une part d'après la valeur du moment électrique de ces molécules, et d'autre part d'après la grandeur du moment d'inertie Le moment d'inertie peut être déterminé par les chaleurs spécifiques et par le spectre d'absorption. Pour la molécule CO_2 les calculs du moment d'inertie ont été faits par EUCKEN (*Zeit. f phys. Chem.*, *100*, 159, 1921 , *Jahrb. f. Rad.*, *16*, 361, 1920), il trouve pour le moment d'inertie par rapport à l'axe *ab* $J = 50.10^{-40}\ cm^2\ gr$, la distance des noyaux des deux oxygènes qui résulte de cette valeur est égale à $2{,}0.10^{-8}$ cm.



Quant à l'angle β on trouve qu'il doit être voisin de 180° puisque le moment électrique est égal à $1,42.10^{-19}$, la distance des centres de gravité des charges positives et des charges négatives est donc égale à $0,03\ 10^{-8}$ cm.

Mouvements de vibration des atomes dans une molécule. — Les atomes peuvent effectuer des mouvements de vibration autour de la position d'équilibre, calculée à partir des conditions de minima de l'énergie potentielle de la molécule Ces mouvements de vibration présentent une certaine *fréquence* ω qui est, par définition, le nombre de vibrations pendant 2π secondes, le *nombre de vibrations* ν par seconde est égale à $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et la longueur d'onde de la lumière correspondante est $\lambda = \frac{2\pi\, c}{\omega} = \frac{2\pi\ 3.10^{10}}{\omega}$ cm.

Soit une molécule biatomique formée de deux atomes A et B de masses m_1 et m_2, on désigne sous le nom de *masse réduite* la grandeur η calculée par la relation :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \text{ donc } \eta = \frac{m_1.m_2}{m_1 + m_2}$$

si φ est l'énergie potentielle de la molécule et si les oscillations des atomes ont lieu sans amortissement, la fréquence de ces oscillations est donnée par la relation :

$$\eta.\omega^2 = \varphi''.$$

Or, nous avons vu plus haut que l'énergie potentielle est égale à :

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0}\left[\frac{8}{9} + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2r_0^3} + \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2r_0^3}\right)^2 + \frac{2\alpha_1\ \alpha_2}{r_0^6}\right]$$

par conséquent en prenant la dérivée seconde par rapport à r_0 et en négligeant les termes d'ordre supérieur en α_1 et α_2 on obtient pour la fréquence des vibrations atomiques :

$$\omega^2 = \frac{1}{\eta}\ \frac{8e^2}{r_0^3}\left(1 + \frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)}{r_0^3}\right)$$

et pour la longueur d'onde correspondante :

$$\lambda = 2\pi c\left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0^3}\right)\sqrt{\frac{\eta\ r_0^3}{8e^2}}.$$

Si on connaît les valeurs de r_0 d'après les mesures des cristaux au moyen des rayons X, on peut calculer par la formule précédente les longueurs d'onde des bandes d'absorption infra-rouges des molécules à l'état de vapeur.

On trouve, par exemple, en substituant les valeurs de α_1 et α_2 données dans le tableau précédent, les longueurs d'onde suivantes .

pour NaCl à l'état de vapeur $\lambda = 19,5\,\mu$
KCl » » 27,2 »
RbBr » » 45,6 »

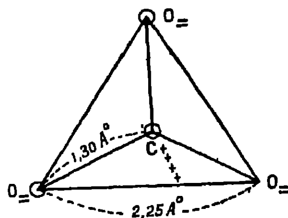
Jusqu'ici il n'existe pas encore de mesures sur les spectres d'absorption de ces sels à l'état de vapeur. D'après les mesures des longueurs d'onde des rayons restants de ces sels, faites par Rubens, les valeurs précédentes sont bien de l'ordre de grandeur de celles que l'on doit s'attendre à obtenir.

Des calculs analogues faits pour les molécules de HF, HCl et HBr donnent pour les positions des bandes d'absorption infrarouges des valeurs voisines de celles qui sont observées, nous obtenons les nombres du tableau suivant

	HF	HCl	HBr
λ calculé	1,9 μ	2,7 μ	2,9 μ
λ observé . .	2,48	3,465	3,85

Nous avons fait ces calculs en nous servant des valeurs des moments électriques mesurés par Zahn et des valeurs des distances r entre l'hydrogène et l'halogène déterminées par Bell (*Philos Mag.*, *47*, 549, 1924). Ces valeurs sont pour HF $r = 0,97.10^{-8}$ cm , pour HCl $r = 1,27.10^{-8}$ et pour HBr $r = 1,37\ 10^{-8}$.

Dans le cas de molécules plus compliquées les calculs des fréquences de vibration des atomes deviennent beaucoup plus difficiles. On doit, en effet, distinguer plusieurs sortes de mouvements. Ainsi, par exemple, pour l'ion $CO_3^{=}$ des carbonates, dans lequel d'après les données des rayons X l'atome C est situé au centre d'un triangle équilatéral, dont les sommets sont occupés par les oxygènes, la distance C—O étant égale à $1,30\ 10^{-8}$ cm , on peut distinguer au moins trois sortes de mouvements de vibration qui sont 1° l'oscillation des oxygènes les uns par rapport aux autres, 2° les oscillations suivant les lignes C—O et 3° les



vibrations de C perpendiculairement au plan des oxygènes. Ces différents mouvements ont été analysés par BRESTER (*Zeit. f. Phys*, *24*, 324, 1924). Le spectre d'absorption des carbonates a été étudié pour $\lambda < 20\,\mu$ par SCHAEFER et SCHUBERT (*Ann. d. Phys.*, *50*, 283, 1916 ; *Zeit. f. Phys.*, *7*, 297, 309, 313, 1921) et pour $\lambda > 20\,\mu$ par LIEBISCH et RUBENS (*Ber. Akad Berl.*, 1919, pp. 198 et 876). Ces auteurs ont trouvé que les carbonates présentent cinq bandes caractéristiques : $\lambda = 6{,}5$ 11,5 14,5 28 et 92 μ. Ces bandes varient très peu avec le métal des carbonates, ce qui s'explique par le fait que la distance entre l'ion métallique et le carbone est grande, égale environ à 2,5Å. De même les différents groupes CO_3 sont éloignés entre eux, la distance entre deux C dans le plan CO_3 (111) étant égale à 4,96Å

KORNFELD (*Zeit f Phys.*, *26*, 205, 1924) a réussi à calculer l'expression de l'énergie potentielle de l'ion $CO_3^{=}$ à partir des valeurs de la distance r entre C et O, des charges des ions C^{++++} et $O^{=}$ dont est formé le groupe CO_3 et de la déformabilité α de l'oxygène, celle du carbone est, comme nous l'avons vu, extrêmement faible. Les calculs sont très longs ; mais on arrive à une relation assez simple entre les fréquences ω_1, ω_2 et ω_3 des trois sortes de mouvements considérés plus haut.

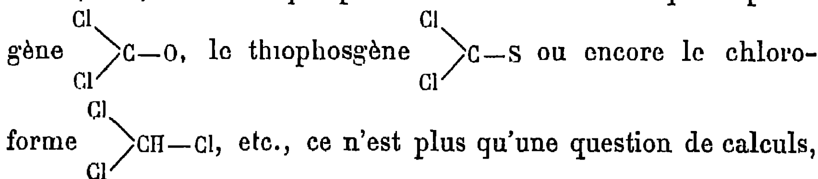
En substituant dans les formules de KORNFELD les valeurs de $\alpha = 1{,}3.10^{-24}$ déduites des recherches de BRAGG sur la biréfringence de la calcite et de l'aragonite (W L. BRAGG, *Proc. Roy. Soc.*, *105*, 370, avril 1924, et *106*, 346, octobre 1924), ainsi que les valeurs de $r = 1{,}30$ Å mesurées par W. H. BRAGG (*Proc. Roy. Soc.*, *105*, 16, 1924), nous trouvons pour les positions des trois bandes d'absorption

$$\lambda\ calc. = 7{,}22 \qquad 11{,}95 \qquad \text{et} \qquad 24{,}34\ \mu$$

ces nombres sont, on le voit, très voisins de ceux observés :

$$\lambda\ obs. = 6{,}5 \qquad 11{,}5 \qquad \text{et} \qquad 28\ \mu$$

Le même calcul peut être fait pour les nitrates, chlorates, bromates, etc., de même que pour des molécules telles que le phosgène $Cl_2{>}C{-}O$, le thiophosgène $Cl_2{>}C{-}S$ ou encore le chloroforme $Cl_2{>}CH{-}Cl$, etc., ce n'est plus qu'une question de calculs,



la marche est indiquée et il n'y a plus qu'à l'appliquer à l'étude de la structure des différentes molécules et à l'analyse des mouvements intraatomiques.

En résumé, nous voyons que l'idée directrice de l'existence d'une déformabilité des différents ions jointe avec la théorie générale, d'après laquelle les molécules sont formées d'atomes ionisés, a permis à Born et à ses élèves de pousser très à fond l'analyse de la structure des molécules. Cette direction nouvelle devra être développée dans la suite.

CHAPITRE III

STRUCTURE DES MOLÉCULES DÉTERMINÉE PAR LES RAYONS X

L'étude des cristaux faite au moyen des rayons X a montré que dans les composés minéraux simples on ne peut pas distinguer de groupements atomiques correspondant aux molécules ; les atomes sont situés d'une façon régulière en des points déterminés du réseau cristallin ; tels sont, par exemple, les cas de NaCl, de $CaCl_2$, de Al_2O_3, etc., où on ne peut pas parler de molécules à l'état solide. Dès que le corps a une constitution chimique plus compliquée, on voit apparaître dans le cristal certains groupements atomiques qui peuvent être considérés comme des unités constitutives du cristal ; tels sont, par exemple, les carbonates, les nitrates, les chlorates où on distingue nettement les groupes CO_3, NO_3, ClO_3 qui possèdent une individualité bien nette ; ainsi dans la calcite chaque groupe CO_3 est formé par l'atome C entouré de trois O à 1,30 Å, la distance entre les différents atomes de C dans le même plan est égale à 4,96 Å et les plans successifs contenant les groupes CO_3 sont espacés de 4,9 Å les uns des autres.

L'étude des complexes a montré que les groupes atomiques, que l'on arrive ainsi à distinguer dans le cristal, peuvent être formés d'un grand nombre d'atomes ; ils correspondent aux ions complexes des solutions de ces corps

Dans le cas des sels d'acides organiques, l'étude de la structurc des cristaux montre que le radical acide se comporte comme unc unité qui occupe des places bien déterminées dans le réseau cristallin. Tel est, par exemple, le cas de l'acétate de bérilium étudi par W. Bragg et Morgan (*Proc. Roy. Soc.*, *104*, 437, 1923).

L'étude des corps organiques a été entreprise en 1921 pa W. Bragg à l'aide des rayons X, elle a donné un résultat généra que le réseau cristallin est constitué par les molécules entières La forme du cristal, les dimensions de la maille élémentaire e ses éléments de symétrie se rapportent à la manière dont le molécules sont assemblées entre elles, elle n'indique donc pa

d'une façon directe, ni la structure, ni la grandeur de la molécule. Une analyse plus serrée a pourtant permis de déduire tout un ensemble de données importantes pour la structure des molécules à partir des mesures au moyen des rayons X

Un premier groupe de recherches est relatif à des séries d'acides gras et de leurs éthers; ce sont les travaux de ALEX MÜLLER (*Chem Soc*, *123*, 2043, août 1923); A. MÜLLER et G. SHEARER (*Chem Soc.*, *123*, 3152 et 3156, déc. 1923); E. GIBBS (*Chem. Soc.*, *125*, 2622, déc 1924); HOFFMANN et MARK (*Zeit f. phys. Chem.*, *111*, 321, 1924); HASSEL et MARK (*Zeit f. phys. Chem.*, *111*, 357, 1924)

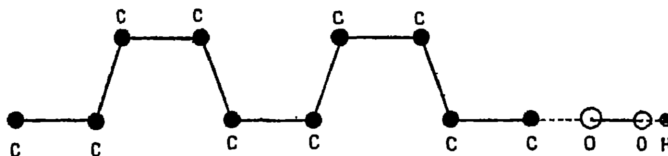
En examinant comment varient les trois paramètres du parallélépipède élémentaire dont est constitué le réseau cristallin d'une série d'acides gras à nombre de carbone croissants, on trouve que deux des paramètres restent constants, tandis que le troisième augmente régulièrement. Le tableau suivant indique les valeurs de ces paramètres en unités Ångström.

Acides	*Nombre de C*	d_1	d_2	d_3
Acétique	2	—	—	6,66 Å
Propionique	3	4,03	3,43	6,75
Butyrique	4	4,09	3,65	9,65
Hexoïque	6	4,14	3,65	14,6
Octoïque	8	4,14	3,65	19,0
Caprique	10	4,14	3,73	23,2
Laurique	12	4,11	3,72	27,0
Myristique	14	4,12	3,72	32,2
Palmitique	16	4,08	3,65	34,7
Stéarique	18	4,05	3,62	38,7
Béhénique	22	4,10	3,66	47,8

Les auteurs expliquent cette variation régulière de la longueur d_3 du parallélépipède élémentaire en admettant que les molécules sont allongées suivant cette direction, et, comme chaque maille élémentaire comprend deux molécules, il en résulte que la molécule d'un acide gras augmente en longueur de 2,0 Å lorsqu'on augmente la chaîne de $2CH_2$ (il s'agit, en effet, toujours d'acide gras à nombre paire de carbones).

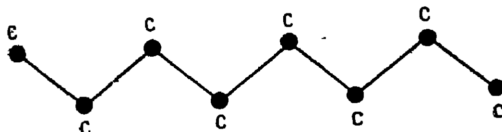
Lorsqu'on considère une série d'éthers successifs d'un même acide gras, les auteurs précédents trouvent que la longueur de la molécule augmente aussi avec le nombre de carbones de la chaîne substituée, mais dans ce cas à chaque nouveau groupe CH_2 correspond un allongement de la molécule de 1,22 Å.

L'explication proposée par les élèves de W. Bragg repose sur l'hypothèse que deux carbones se trouvent dans un acide gras à la même distance que dans le diamant, où cette distance est égale à 1,54 Å. Ils arrivent ainsi à la représentation suivante de la molécule d'un acide gras, les angles sont tous égaux à 109°28′ :



la longueur de la chaîne augmente successivement de 0,5; 1,5; 1,5; 0,5, 0,5; 1,5, 1,5; 0,5 Å de sorte que pour 2CH$_2$ elle augmente de 2,0 Å.

Dans un éther, par contre, la chaîne est représentée par la ligne brisée suivante



les angles successifs étant égaux à 109°28′ comme dans le diamant ou dans un tétraèdre régulier, la longueur de la chaîne augmente régulièrement de 1,22 Å par CH$_2$, lorsque la distance entre deux carbones voisins est égale à 1,5 Å.

Ces résultats ont trouvé une vérification complète dans les recherches de Adam sur les couches monomoléculaires des mêmes acides gras et de leurs éthers

Un deuxième groupe de recherches est relatif à l'analyse de la structure même des molécules à partir des données sur la symétrie de la maille cristalline Cette analyse a été faite par W. Bragg et par Shearer (*Proc. Physical Soc.*, 1922; Bragg, *Chem. Soc.*, 1922).

Le problème posé est ancien Déjà Pasteur et Mitscherlich cherchaient à rattacher la forme des cristaux et leur degré de symétrie à la symétrie des molécules. Un grand nombre de cristallographes (Fedorow, Friedel, Wallerant, Groth, Retgers, Tutton, Niggli, etc.) consacrèrent à cette question des études théoriques et

expérimentales. Le traité classique sur la cristallographie chimique (4 volumes) de GROTH, ainsi que son manuel abrégé (*Elemente der physikalischen und chemischen Krystallographie*, 1921, pp. 273 à 330) contiennent un exposé très complet où sont réunies les données relatives à la relation entre la constitution chimique des molécules et la forme cristalline. Une règle générale qui résulte de l'ensemble de ces recherches est que *plus une molécule est simple, plus le degré de symétrie des cristaux est élevé*. C'est ainsi que BARLOW et POPE, dans leur rapport sur la relation entre la structure cristalline et la constitution chimique (*Conseil de Physique Solvay*, t. II, Paris, 1921), réunissent dans le tableau suivant un grand nombre d'observations sur la forme cristalline des éléments et des composés chimiques à molécules de plus en plus complexes.

Système	*Elements*	Molécules inorganiques à					Molécules organiques
		2 atomes	3	4	5	> 5	
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Cubique .	50	68,5	42	5	12	5,8	2,5
Hexagonal. . .	35	19,5	11	35	38	14,6	4,0
Tetragonal . .	5	4,5	19	5	6	7	5,0
Orthorhombique	5	3,0	23,5	50	36	27,3	34,0
Monoclinique .	5	4,5	3	5	6	37,3	47,5
Triclinique	0	0	1,5	0	2	8	7,0

On voit que la grande majorité des corps organiques, ainsi que des molécules inorganiques formées de plus de 5 atomes, cristallisent dans le système orthorhombique et monoclinique, tandis que les éléments et les molécules bi- et triatomiques forment surtout des cristaux des systèmes cubique ou hexagonal.

L'application des rayons X a permis de préciser la relation entre la forme cristalline et la structure des molécules. On obtient au moyen des rayons X la grandeur absolue et les éléments de symétrie de l'unité cristalline élémentaire, à partir de laquelle on reproduit par simple translation le cristal tout entier ; la connaissance de la densité du corps permet de calculer le nombre de molécules n contenues dans ce parallélépipède élémentaire

SHEARER a énoncé, en 1922, une règle qui permet de calculer le degré de symétrie des molécules à partir des données fournies par les rayons X. Si la molécule est absolument asymétrique, le

parallélépipède élémentaire doit contenir un nombre de molécules égal à son degré de symétrie, on a dans ce cas $n = s$, où n est le nombre de molécules et s le degré de symétrie du cristal. Lorsqu'on trouve que le nombre n est inférieur à s, ceci signifie que la molécule possède une certaine symétrie a ; cette symétrie de la molécule est égale au rapport $\frac{s}{n}$. Telle est la règle de SHEARER ; des considérations du même genre ont été énoncées par CH. MAUGUIN dans son livre sur *La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X* (Paris, Blanchard, 1924, pp 92 à 96).

Un grand nombre d'exemples ont été étudiés par W. BRAGG et ses élèves. Ainsi, le naphtalène cristallise dans le système monoclinique, la maille élémentaire est un prisme à base rectangle dont les paramètres sont $a = 8{,}34$; $b = 6{,}05$; $c = 8{,}69$ Å et l'angle $\beta = 122°49'$, les éléments de symétrie sont un plan de symétrie et un axe binaire perpendiculaire à ce plan ; le degré de symétrie s est donc égal à 4. Cette maille contient *deux* molécules de naphtalène, par conséquent la molécule de naphtalène possède une *symétrie binaire* : $a = \frac{s}{n} = \frac{4}{2} = 2$.

L'anthracène cristallise dans le même système, les paramètres sont : $a = 8{,}58$; $b = 6{,}02$; $c = 11{,}18$ Å, $\beta = 125°0'$, chaque maille élémentaire contient deux molécules, la molécule d'anthracène possède donc également une symétrie binaire

Si on compare la grandeur du parallélépipède élémentaire de l'anthracène avec celle du naphtalène, on voit que les deux paramètres a et b ainsi que l'angle β sont presque les mêmes, c'est seulement la hauteur du prisme qui change ; la différence des paramètres c est égale à

$$11{,}18 - 8{,}69 = 2{,}49 \text{ Å}$$

cette différence correspond d'après BRAGG à la grandeur de la molécule de benzène

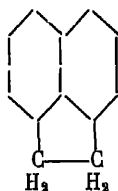
Le benzène lui-même a également été étudié, il cristallise dans le système orthorhombique, les cristaux forment des bipyramides, le rapport des axes étant $a : b . c = 0{,}891 : 1 : 0{,}799$. Le degré de symétrie est égal à 8 et W. BRAGG trouve qu'il y a 2 molécules ($n = 2$) dans le parallélépipède élémentaire, donc la molécule de benzène possède une symétrie quaternaire, on a $a = \frac{s}{n} = \frac{8}{2} = 4$. Cette molécule ne peut donc pas avoir d'axe ternaire, ce qui exclut

un grand nombre de modèles différents de la molécule de benzène.

Les dérivés du benzène et ceux du naphtalène cristallisent dans le système monoclinique, pour lequel on a $s = 4$, et on trouve pour tous ces dérivés quatre molécules par unité cristalline, $n = 4$; donc ces molécules sont complètement asymétriques. C'est ainsi que W Bragg a obtenu les paramètres suivants pour les différents dérivés.

α-naphtol	$a = 13,1$;	$b = 4,9$;	$c = 13,4$ Å ;	$\beta = 117°10'$;	$n = 4$
β-naphtol	$a = 11,7$,	$b = 4,28$;	$c = 17,4$;	$\beta = 119°48'$;	$n = 4$
acide benzoïque	$a = 5,44$;	$b = 5,18$;	$c = 21,8$,	$\beta = 97°5'$;	$n = 4$

Parmi les dérivés du naphtalène on trouve un exemple de molécule ayant une symétrie binaire, c'est l'acénaphtène



dont l'unité cristalline est un prisme droit à base rectangle, on a : $a = 8,32$, $b = 14,15$; $c = 7,26$ Å ; $\beta = 90°$. Cette maille contient quatre molécules, par conséquent la molécule a une symétrie binaire, c'est-à-dire elle possède soit un plan de symétrie, soit un centre, soit un axe de symétrie

W. Bragg, en s'appuyant sur ces données, a proposé de modèles des molécules du benzène, du naphtalène et de l'anthracène

La molécule de benzène doit avoir une symétrie quaternaire ; Bragg admet qu'elle possède un plan de symétrie et un axe binaire perpendiculaire au plan, mais ne possède pas de centre. Les atomes de carbone forment un hexagone gauche représenté sur la figure 5, tous les angles étant égaux à 109°28', et la distance entre les différents carbones étant égale à 1,5 Å comme dans le diamant.

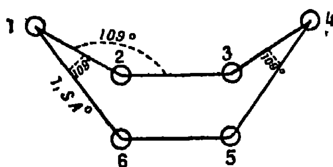


Fig. 5.

Dans le naphtalène la symétrie de la molécule est binaire ;

Bragg admet que cette molécule possède un centre, et le modèle qu'il propose correspond à la figure suivante

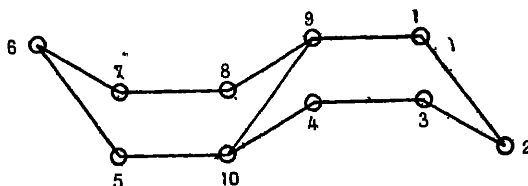


Fig 6

Enfin pour l'anthracène il admet également l'existence d'un centre de symétrie, la disposition des atomes correspondrait à celle de la figure suivante :

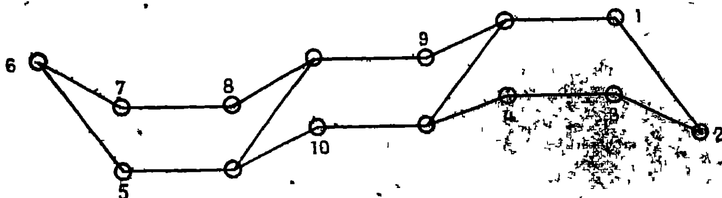
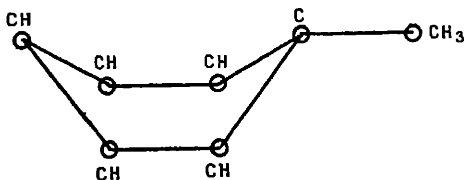


Fig 7

Toutes les distances et tous les angles sont toujours les mêmes que dans le diamant.

La discussion des dérivés du benzène et du naphtalène conduit à un résultat général par introduction d'un radical quelconque à la place d'un hydrogène on produit un changement de la structure de la molécule de benzène C'est là un point important; il montre que la molécule de benzène n'est pas un édifice rigide, mais que les atomes de carbone sont mobiles, ainsi, par exemple, dans le toluène que l'on devrait écrire, d'après Bragg, sous la forme suivante :



la présence du groupe CH_3 attaché au carbone 1 provoquera un changement des distances des atomes 1-6 et 1-2, ainsi que des changements des angles.

Le modèle de la molécule de benzène proposé par Bragg n'indique pas du tout l'existence de liaisons doubles ou l'état de non-saturation des carbones. Pourtant cet état de non-saturation produit la diminution de la symétrie de la molécule ; en effet, lorsque le benzène est hydrogéné et que l'on obtient le cyclohexane, la molécule acquiert un haut degré de symétrie, elle appartient au système cubique. Cette transformation de la molécule par simple hydrogénation peut être rapprochée des deux configurations d'équilibre que peuvent présenter les atomes de carbone qui sont le diamant et le graphite, le premier cubique avec des carbones assemblés par tétraèdres centrés, et le second rhomboédrique, les carbones étant disposés sur des plans équidistants (distance 3,41 Å) en formant dans chaque plan un réseau d'hexagones réguliers ayant une longueur de côté égale à 1,45 Å.

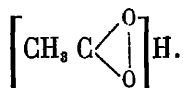
Un point important qui résulte de l'analyse de la structure des molécules de benzène et de ses dérivés au moyen des rayons X est que les différents atomes de carbone ne sont pas équivalents entre eux. Ainsi dans le modèle de Bragg les carbones 1 et 4 ont des situations différentes de celles des carbones 2, 3, 5 et 6, on devrait donc dire que la molécule de benzène possède deux carbones α (1 et 4) et quatre carbones β (2, 3, 5 et 6). De même le naphtalène contient quatre carbones α (1, 4, 5 et 8), deux carbones β (3 et 7) et deux carbones γ (2 et 6) ; on voit que ce sont des résultats différents de ceux que l'on admet en chimie, où il est classique d'admettre que tous les carbones du benzène sont équivalents entre eux et que dans le naphtalène il existe quatre carbones α et quatre carbones β (2, 3, 6, 7). Nous reviendrons encore sur cette question fondamentale dans le dernier chapitre.

CHAPITRE IV

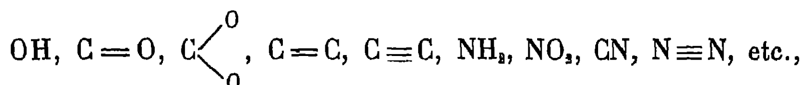
STRUCTURE DES MOLÉCULES DÉDUITE DES SPECTRES D'ABSORPTION

Constitution chimique et absorption. — Deux problèmes fondamentaux se posent dans l'étude des spectres d'absorption 1° analyse de la *constitution* chimique des molécules, 2° détermination de la *structure* des molécules

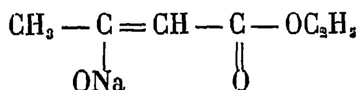
Le premier problème a été posé dès le début de ces recherches par Hartley et Huntington, en 1879 ; ce domaine s'est développé considérablement. D'abord limité aux rayons ultra-violets et visibles, il fut étendu, en 1905, par Coblentz, à l'étude des spectres d'absorption des rayons infra-rouges. A une première période d'étude qualitative des spectres d'absorption succéda, dès 1912, une nouvelle période d'étude quantitative (Victor Henri et J Bielecki, *C. R*, *155*, 456, 1912; *Physikal Zeit*, *14*, 516, 1913). Un grand nombre de recherches dans tous les domaines de la chimie organique et minérale ont permis d'établir des relations quantitatives entre les spectres d'absorption et la constitution chimique des corps Ces recherches ont montré, entre autres, que même pour des molécules très simples on est obligé de modifier les formules de constitution classiques. Ainsi, par exemple, d'une part la différence très grande entre les spectres d'absorption des corps contenant un groupe carbonyle et ceux qui contiennent un carboxyle (V. Henri, *Etudes de Photochimie*, Paris, 1919), et d'autre part la différence entre les spectres d'absorption des acides organiques et de leurs sels (V Henri et Bielecki, *C. R.*, *156*, 550, 1913) conduit à la conclusion que la formule de constitution de l'acide acétique ne peut pas être représentée par la formule $CH_3\,C\langle^{O}_{OH}$,
mais correspond plus exactement à la formule suivante, qui rappelle celle des complexes :



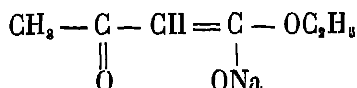
L'étude des spectres d'absorption a ainsi montré que certains groupes atomiques (chromophores), tels que



provoquent une absorption de régions bien déterminées du spectre infra-rouge et ultra-violet, lorsqu'une molécule contient plusieurs de ces groupes chromophores, la position des bandes d'absorption et leur intensité varient Si les groupes sont voisins dans la molécule, on observe un fort déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde, si ces groupes sont éloignés, la position des bandes varie très peu et c'est seulement l'intensité des bandes qui se trouve augmentée. Ce sont là des règles générales établies pour un très grand nombre de corps différents (v. V Henri, *Etudes de Photochimie*, p 172, Paris, 1919) Leur application permet de déterminer la constitution chimique d'un grand nombre de composés divers. Citons, comme exemple, le cas de l'acétylacétate en solution alcaline. Hantzsch avait admis qu'il se forme un composé *aci* de l'énol, ayant pour formule de constitution



l'étude du spectre d'absorption, que nous avons faite avec P. Grossmann, montre que cette formule n'est pas possible; la formule du composé qui se forme doit être la suivante :



(P. Grossmann, *Zeit f. phys. Chem*, *109*, 305, 1924).

La comparaison entre les propriétés chimiques et physiques des molécules et leurs spectres d'absorption a permis d'établir deux lois générales relatives au déplacement des bandes d'absorption et à leur intensité. La première loi a été énoncée par Staudinger en 1912 (Staudinger, *Les Cétènes*, Stuttgart, 1912, p 98) : *toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule*

La deuxième loi énoncée par nous en 1913 (Victor Henri, *C. R*, *156*, 1979; 1913) est relative à ce que nous avons appelé la *labilité* des molécules, qui est mesurée par le nombre de transformations par unité de temps. *les corps organiques qui réagissent le*

plus facilement, qui sont les plus instables, possèdent les bandes ultra-violettes les plus fortes.

La théorie de BOHR a permis de donner une interprétation à ces deux lois. En effet, d'après cette théorie, la position d'une bande d'absorption est déterminée par la valeur de l'*énergie d'activation* d'une molécule, on a, en effet, pour la fréquence d'une bande d'absorption :

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

où E_0 et E_1 sont les valeurs de deux niveaux de l'énergie interne de la molécule et h est la constante de PLANCK égale à $6{,}55.10^{-27}$. Par conséquent, lorsqu'une bande se déplace vers le rouge, la valeur de ν diminue, l'énergie nécessaire pour activer la molécule devient plus faible, la molécule se trouve donc dans un état de non-saturation plus grand.

D'autre part, l'intensité d'une bande est directement proportionnelle au nombre de molécules qui dans l'unité de temps passent de l'état normal E_0 à l'état activé E_1, elle est donc en rapport direct avec la labilité des molécules. G LARDY (*Journ. de chim phys.*, *21*, 281 et 353, 1924) a donné, dans son travail sur les spectres ultra-violets des cétènes et de leurs dimères, un grand nombre d'exemples qui vérifient ces deux lois.

L'analyse des spectres d'absorption et surtout la mesure quantitative des coefficients d'absorption a pu être développée pour certaines classes de corps (cétones, aldéhydes, acides, dérivés éthyléniques, etc.), au point de permettre le calcul complet de la courbe d'absorption à partir de la formule de constitution (V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, p. 196, 1919).

En somme, l'étude des spectres d'absorption apporte des données très précises toutes les fois que l'on cherche à déterminer la constitution chimique des corps.

Mécanisme de l'absorption — Un problème beaucoup plus aride est celui qui consiste à déterminer par les spectres d'absorption la *structure* des molécules, c'est-à-dire la disposition des atomes, leurs distances et leurs mouvements à l'intérieur de la molécule. Ce problème n'a pu être attaqué que dans les dernières années, et on est encore loin d'être arrivé à sa solution complète Pourtant tout un ensemble de données ont été acquises d'une façon positive et la voie à suivre est bien tracée.

L'absorption d'une radiation quelconque par un corps provoque toujours une augmentation de l'énergie interne d'un certain

nombre de molécules de ce corps. L'énergie d'une molécule normale E_0 devient égale à E_1 lorsque la molécule absorbe une radiation monochromatique de longueur d'onde λ_1. BOHR a émis un postulat (*2° postulat de* BOHR) d'après lequel une molécule absorbe *un quantum d'énergie*, égal à $\frac{h\,c}{\lambda_1} = \frac{6{,}55\ 10^{27}\ 3\ 10^{-10}}{\lambda_1\ (\text{en cm})}$ ergs, pour passer de l'état normal à l' « état activé », on a donc la relation générale :

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{E_1 - E_0}{h\,c}.$$

Lorsque les molécules sont éloignées les unes des autres de façon que le champ moléculaire soit faible, c'est-à-dire pour les corps à l'état gazeux et à une faible pression, le postulat précédent conduit à la conclusion que les molécules d'un corps peuvent présenter beaucoup d'états d'activation, en effet, tous les corps absorbent à l'état gazeux un grand nombre de radiations différentes.

Les radiations absorbées par un corps peuvent être distribuées entre infra-rouge extrême (300 à 400 μ) et l'ultra-violet extrême (100 à 200 Å) Au delà de cette limite commencent les rayons X qui sont absorbés par les atomes et non par les molécules (un mélange $2H_2 + O_2$ possède la même absorption que la vapeur d'eau, un mélange $2CO + O_2$ absorbe d'une façon identique à $2CO_2$, ainsi que l'a montré HOLWECK) Le quantum d'énergie peut donc varier entre des limites très larges, comprises entre 6.10^{-16} et 2.10^{-10} ergs, l'énergie d'activation peut donc varier par molécule-gramme ($6{,}06.10^{23}$ molécules) entre 80 et 3 000 000 calories.

Comment interpréter d'une façon concrète ce résultat que l'énergie d'une molécule peut être accrue de tant de manières différentes et dans des limites aussi larges? Les théories anciennes de PLANCK (1895), DRUDE (1900), H A. LORENTZ, LORD KELVIN (1901), etc , admettaient que l'absorption d'une radiation était le résultat de la résonance entre les vibrations électromagnétiques et les mouvements de certains résonnateurs ou vibrateurs existant dans les molécules Ces vibrateurs portent une certaine charge électrique *e* et ont une masse égale à *m*. En supposant qu'un vibrateur écarté de sa position d'équilibre est ramené par une force quasi-élastique proportionnelle au déplacement et que de plus un coefficient d'amortissement influe sur le mouvement du vibrateur, DRUDE a montré que l'on peut calculer, à partir des

données expérimentales sur l'absorption dans une région étroite du spectre, la valeur de l'expression

$$p.\mathrm{N}.\frac{e}{m}$$

où N est le nombre d'Avogadro, et pN le nombre de vibrateurs contenus dans une molécule-gramme du corps L'étude de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption montre que dans l'ultra-violet lointain l'expression précédente est de l'ordre de N 1,77 10^7, la valeur de p étant égale à 1, 2, 3, .. Etant donné que le rapport $\frac{e}{m}$ est pour un électron égal à 1,77 10^7, DRUDE déduisait de ce résultat que les vibrateurs qui interviennent dans l'absorption des rayons ultra-violets lointains (région SCHUMANN 2000 à 1000 Å) sont des électrons

L'étude des rayons infra-rouges, faite surtout par MARTENS, montre que dans ce cas la valeur de $p.\mathrm{N}.\frac{e}{m}$ est de l'ordre de N.10^{+4}. Pour interpréter ce résultat, les auteurs admirent que les vibrateurs qui interviennent dans l'absorption des rayons infra-rouges ont une masse au moins 2000 fois plus grande que celle des électrons, ce sont donc les atomes ou des groupes d'atomes.

Cette conclusion fut trouvée très satisfaisante, elle donnait une image concrète qui expliquait d'une façon très élémentaire le fait expérimental, qu'une molécule peut absorber à la fois et des rayons de grande longueur d'onde, par vibration des atomes ou groupes d'atomes, et aussi des rayons de faible longueur d'onde, par la vibration de certains électrons, la théorie précédente fut donc admise universellement depuis 1900

En s'appuyant sur la théorie que l'absorption des rayons ultra-violets est produite par les mouvements de certains électrons, toute une série d'auteurs étudièrent (HELLO, GEIGER, J BECQUEREL, LADENBURG et LORIA, KÖNIGSBERGER, V. HENRI, etc.) l'absorption des rayons ultra-violets moyens par des vapeurs, des solutions ou des solides différents ; on trouve ainsi que la valeur de p est souvent bien inférieure à l'unité; égale, par exemple, à $\frac{1}{1300}$ pour l'acétone. L'interprétation qui se présente comme étant la plus plausible fut que dans un corps quelconque gazeux, liquide ou solide, toutes les molécules ne sont pas identiques entre elles et que seulement une faible proportion de molécules interviennent à chaque instant dans le processus de l'absorption.

L'impulsion donnée dès 1913 par la théorie atomique de BOHR

et son extension aux molécules, firent abandonner la théorie de la résonnance, mais on conserva les deux points fondamentaux de l'ancienne théorie, à savoir 1° que l'absorption des rayons infra-rouges correspond aux mouvements des atomes, et celle des rayons ultra-violets aux électrons, et 2° que les molécules d'un corps ne sont pas identiques entre elles.

On a été ainsi conduit à faire une analyse plus approfondie de l'énergie des molécules.

Détermination thermique de l'énergie de rotation et de vibration. — Les études sur la chaleur spécifique et sa variation avec la température, surtout aux très basses températures, conduisit à admettre que, pour chaque molécule, en dehors de l'énergie cinétique de translation, on doit envisager l'*énergie de rotation* et l'*énergie de vibration* des atomes ou groupes d'atomes. Einstein a émis la théorie que ces deux énergies ne peuvent varier que d'une façon discontinue, par *quanta*

Une molécule peut être assimilée à un corps solide qui possède trois moments d'inertie principaux par rapport aux trois axes de rotation. Dans le cas où la molécule tourne seulement autour d'un axe comme cela a lieu pour des molécules biatomiques qui tournent autour de l'axe perpendiculaire à la ligne de jonction des atomes, l'énergie de rotation est égale à

$$E_r = \frac{J\,\omega^2}{2} = \frac{J}{2}\,(2\pi\nu)^2 \qquad (1)$$

où J est le moment d'inertie de la molécule, ω la vitesse angulaire de rotation et ν le nombre de rotations par seconde

On suppose que la rotation de la molécule se produit conformément à la théorie des quanta, c'est-à-dire que le moment cinétique $\frac{dE_r}{d\omega} = J.\omega$ est égal à un multiple entier de $\frac{h}{2\pi}$; en écrivant cette condition, on obtient .

$$J\omega = J.2\pi\nu = \frac{m\,h}{2\pi} \qquad (2)$$

où m est un nombre entier

En combinant avec la relation (1) on obtient pour le nombre de rotations par seconde ν et pour l'énergie de rotation de la molécule les valeurs suivantes :

$$\nu = \frac{m\,h}{4\pi^2 J} \qquad (3)$$

$$E_r = \frac{m^2h^2}{8\pi^2 J} \cdot \qquad (4)$$

Si la molécule présente deux axes de rotation par rapport auxquels les moments d'inertie sont J et L, on trouve d'après les calculs de Schwarzschild (*Akad. Berlin*, *1916*, 548) et de P. Epstein (*Ann. d. Phys.*, *50*, 489, 1916) que l'énergie de rotation est égale à :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{(m_1+m_2)^2 - m_3^2}{J} + \frac{m_3^2}{L}\right] \qquad (5)$$

où m_1, m_2, m_3 sont des nombres entiers.

Lorsqu'on considère l'ensemble des molécules contenues dans une molécule-gramme d'un gaz à une température T, les rotations de ces diverses molécules se produisent avec des fréquences différentes, qui se distribuent autour d'une fréquence optimale ν_m d'après la loi de Marwell. Suivant la théorie de Boltzmann sur l'équipartition de l'énergie, l'énergie de rotation qui correspond à cette fréquence optimale doit être égale à

$$\frac{1}{2} kT, \text{ où } k = \frac{R}{N} = 1{,}372.10^{-16} \text{ ergs,}$$

on a donc :

$$\frac{J\omega_m^2}{2} = \frac{J}{2}(2\pi\nu_m)^2 = \frac{1}{2} kT \qquad (6)$$

par conséquent en vertu de (4) le nombre de quanta de rotation m_0 qui correspond au plus grand nombre de molécules est égal à

$$m_0 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{k.T.J} \qquad (7)$$

En substituant les valeurs numériques de h et k et en posant en plus $J = i\ 10^{-40}$ gr. cm², la formule précédente devient :

$$m_0 = 0{,}112.\sqrt{T\,i}$$

Ainsi, par exemple, à la température ordinaire (T = 300) on trouve :

pour $i = 1$, molécule NH_3, $m_0 = 2$.
pour $i = 8$, molécule CH_4, $m_0 = 5$.
pour $i = 50$, molécule CO_2, $m_0 = 13$

Ces valeurs de m_0 indiquent quelles sont les fréquences de rotation des molécules précédentes qui ont lieu pour le plus grand nombre de molécules

A une température plus élevée, la fréquence de rotation des molécules augmente. Ainsi, par exemple, à la température de

1 000 degrés centigrades les valeurs de m_0 sont deux fois plus grandes que celles qui correspondent à la température ordinaire.

SPECTRE DE ROTATION MOLÉCULAIRE. 1° *Position du maximum* — Lorsqu'une molécule, dont la fréquence de rotation correspond à m_0 est activée, sa vitesse de rotation augmente ; la théorie des quanta conduit à admettre que m_0 augmente d'une unité. L'accroissement de l'énergie de rotation de la molécule est donc égal à :

$$E'_r - E_r = \frac{(m_0+1)^2 h^2}{8\pi^2 J} - \frac{m_0{}^2 h^2}{8\pi^2 J} = \frac{m_0 h^2}{4\pi^2 J} + \frac{h^2}{8\pi^2 J} \qquad (8)$$

en remplaçant m_0 par la valeur précédente (7), on trouve :

$$E'_r - E_r = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{J}} + \frac{h^2}{8\pi^2 J}. \qquad (9)$$

Cette relation est importante, elle permet en effet de rattacher la position du maximum d'absorption des rayons de très grande longueur d'onde à la valeur du moment d'inertie de la molécule. On a, en effet, pour la position du maximum d'absorption :

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{E'_r - E_r}{h\,c} = \frac{1}{2\pi\,c}\sqrt{\frac{kT}{J}} + \frac{h}{8\pi^2\,c\,J}. \qquad (10)$$

Ce maximum se déplace donc vers l'ultra-violet, lorsque la température augmente. Ce résultat a été confirmé par des expériences sur le spectre infra-rouge de HCl, NH_3, etc.

En substituant dans la formule (10) les valeurs numériques, on trouve la relation suivante qui permet de calculer à une température quelconque la valeur du moment d'inertie d'une molécule à partir de la position du maximum d'absorption λ_0 dans l'infra-rouge lointain.

$$\frac{1}{\lambda_0} = \left(6{,}210.\sqrt{\frac{T}{i}} + \frac{27{,}7}{i}\right)\text{cm}^{-1}.$$

ou à la température ordinaire

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{105{,}7}{\sqrt{i}} + \frac{27{,}7}{i} \qquad (11)$$

Comme exemple nous pouvons citer le cas de l'ammoniaque, dont le spectre de rotation a été mesuré par RUBENS et WARTENBERG (*Phys. Ges. Berlin*, *13*, 796, 1911) et récemment par SCHIERKOLK (*Phys Zeit.*, *29*, 277, 1924). La position du maximum d'absorption dans l'infra-rouge lointain correspond à $\lambda_0 = 63\ \mu$,

donc $\frac{1}{\lambda_0} = 158\ cm^{-1}$, on en déduit pour le moment d'inertie de la molécule de NH_3, $J = 0,9.10^{-40}$. Cette valeur coïncide remarquablement avec la valeur $0,91.10^{-40}$ calculée par Eucken à partir de la chaleur spécifique (*Jahrb d. Rad. u. Electron.*, *16*, 401, 1920; *Zeit. f Phys.*, *39*, 1 et 36, 1924).

2° *Structure du spectre de rotation*. La structure qui correspond à la rotation des molécules est déterminée par la série des valeurs que peut prendre l'accroissement de l'énergie de rotation; cet accroissement étant provoqué par l'absorption de rayons infra-rouges de grande longueur d'onde.

Les différentes molécules d'un gaz ont des vitesses de rotation différentes; lorsqu'on fait tomber sur ce gaz des radiations infra-rouges de longueur d'onde λ, certaines de ces molécules pourront être activées, ce seront celles pour lesquelles la différence

$$E_{r'} - E_r \text{ sera égale à } \frac{h.c}{\lambda}.$$

Or, d'après le principe de correspondance de Bohr, le nombre de quanta de rotation m ne peut varier que d'une seule unité, par conséquent la variation de l'énergie de rotation sera égale à

$$\frac{(m+1)^2 h^2}{8\pi^2 J} - \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} = \frac{h^2}{4\pi^2 J}\left(m + \frac{1}{2}\right) \qquad (12)$$

les positions des bandes d'absorption dans l'infra-rouge lointain seront déterminées par la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{4\pi^2 c J}\left(m + \frac{1}{2}\right) = \frac{6,55\ 10^{-27}}{4.\pi^2\ 3.10^{10}\ J}\left(m + \frac{1}{2}\right) =$$

$$= \frac{55,3\ 10^{-40}}{J}\left(m + \frac{1}{2}\right) = \frac{55,3}{\imath}\left(m + \frac{1}{2}\right) \qquad (13)$$

les valeurs de m étant égales à 1, 2, 3, ...

Le spectre de rotation sera donc formé d'une série de bandes équidistantes, la différence entre les nombres d'onde de deux bandes voisines étant égale à $\frac{55,3\ 10^{-40}}{J}\ cm^{-1} = \frac{55,3}{\imath}\ cm^{-1}$

Comme exemple nous pouvons citer le spectre d'absorption dans l'infra-rouge lointain, entre $\lambda = 405$ et $73,5\ \mu$, de la vapeur de HCl, étudié par Rubens et v. Wartenberg (*Phys. Ges. Berlin*, *13*, 801, 1911) Le spectre se compose de 7 bandes dont les longueurs d'onde se calculent par la formule (13) en prenant $J = 2,9.10^{-40}$ et $m = 1, 2, 3, \ldots 7$.

Voici les valeurs de λ observées et calculées :

$m =$	1	2	3	4	5	6	7
Observe .	405 μ	215	149	114,5	94	81,5	73,5 μ
Calculé	360	216	154	120	98	83	72

L'accord est, on le voit, très satisfaisant ; on peut donc déduire de la mesure du spectre de rotation la valeur du moment d'inertie de la molécule de HCl. Ce moment d'inertie est égal à ;

$$J = \eta . r^2$$

où η est la *masse réduite*
$\left(\frac{1}{\eta} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \; m_1 \text{ et } m_2 \text{ étant les masses des atomes H et Cl}\right)$
et r la distance de ces atomes dans la molécule normale. On calcule ainsi à partir de la valeur $J = 2{,}9\ 10^{-40}$ la distance r entre H et Cl, on trouve 1,34 Å

Pour la vapeur d'eau les mesures du spectre de rotation ont été faites par Rubens et Hettner (*Akad. Berl.,* 1916, 167, et *Ann. d. Phys.*, *55*, 476, 1918) qui ont observé un grand nombre (plus de 50) de bandes étroites entre $\lambda = 392\ \mu$ et $\lambda = 9{,}30\ \mu$ L'analyse de la position de ces bandes montre qu'elles appartiennent à trois séries avec trois moments d'inertie différents :

$$J = 3{,}20\ 10^{-40} \quad ; \quad K = 2{,}29 . 10^{-40} \quad \text{et} \quad L = 0{,}975 . 10^{-40}.$$

Le moment d'inertie J rend très bien compte des bandes de l'infra-rouge le plus lointain (λ 392 μ à 70 μ) ; avec le moment L on calcule très exactement les bandes de l'infra-rouge le plus proche (10 à 40 μ), enfin avec le moment K on calcule un certain nombre de bandes des régions intermédiaires (v. Eucken, *Jahrb d Radioakt u Electron* , *16*, 407 et 391, 1920).

Ce résultat permet de construire un modèle de la molécule d'eau : la molécule est triangulaire, l'angle est égal à 110° et la distance des atomes d'H à l'oxygène est égale à 1 Å

Le moment d'inertie L est relatif à l'axe xx', K à l'axe yy', et J à l'axe zz' passant par O et perpendiculaire au plan de la figure

Nous avons vu précédemment que l'étude de la déformabilité des ions avait conduit Born et Heisenberg à admettre pour la molé-

cule d'eau soit une forme rectiligne avec position asymétrique des hydrogènes, soit une forme triangulaire dans laquelle on devrait également admettre une certaine asymétrie, mais cette dernière est probablement trop faible pour influencer d'une façon sensible le moment d'inertie.

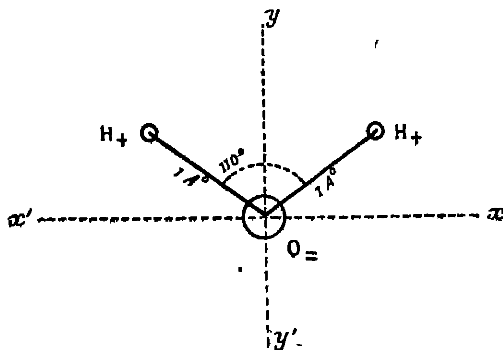


Fig. 8.

On voit, par ces exemples, comment l'étude du spectre infra-rouge lointain peut conduire à déterminer la structure complète des molécules.

Spectre de vibration des atomes — Examinons maintenant la signification du spectre infra-rouge le plus proche Nous devons envisager la part de l'énergie des molécules qui provient de l'oscillation des atomes.

En admettant que les atomes, dont est formée une molécule, portent des charges électriques de signes opposés, on peut assimiler une molécule à un *oscillateur* qui peut vibrer avec un certain nombre de fréquences différentes.

Pour une molécule formée de deux atomes qui vibrent conformément à la théorie des quanta, l'énergie de vibration est égale à

$$E_v = n.h\nu = nh.\alpha\, c$$

où n est un nombre entier, ν le nombre de vibrations par seconde, α le nombre d'ondes en cm^{-1}, et $c = 3\ 10^{10}$ cm

L'expression précédente est valable pour des vibrations harmoniques En général, la rotation de la molécule et le mouvement des électrons modifient l'état de vibration des atomes, il devient anharmonique, et dans ce cas Kratzer a montré que l'énergie de vibration peut être mise sous la forme

$$E_v = nh.c(\alpha - n.\alpha' - n^2\alpha'' - \ldots)$$

α', α'', ... dépendant du nombre de quanta m de la rotation moléculaire, et des quanta qui caractérisent les mouvements des électrons

La fréquence d'oscillation des atomes est liée à l'énergie potentielle φ de la molécule et aux masses des atomes par la relation que nous avons indiquée plus haut . $\eta\omega^2 = \varphi''$, le nombre de vibrations en cm^{-1} est donc égal à $\alpha = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{\varphi''}{\eta}}$

L'énergie potentielle d'une molécule biatomique peut être développée en série suivant les puissances croissantes en $\frac{1}{r_0}$, ou r_0 est la distance d'équilibre des deux atomes ; on pourra ainsi rattacher la valeur de α à la distance des atomes et à leur masse. Nous en avons donné plusieurs exemples dans le chapitre sur la déformabilité des ions.

Lorsqu'on fait tomber sur un gaz diatomique des rayons, dont le nombre d'onde correspond au passage de l'énergie de vibration de la valeur n_0 à une autre valeur n_1 ces radiations seront absorbées Les bandes, qui correspondent aux différents états d'oscillation des atomes, seront donc distribuées d'après la loi :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E'_v - E_v^0}{h.c} = n_1(\alpha - n_1\alpha' - \dots) - n_0(\alpha - n_0\alpha' - \dots)$$

que l'on peut aussi écrire

$$\frac{1}{\lambda} = n[\alpha - (n_1 + n_0)\alpha' \dots]$$

où $n = n_1 - n_0$.

On aura donc des bandes à peu près équidistantes, le facteur α' étant très petit. La distance qui sépare deux bandes voisines correspond au nombre de vibrations en cm^{-1} des deux atomes.

Ce résultat rend compte de la distribution des bandes dans l'infrarouge le plus proche suivant des multiples d'une fréquence fondamentale. Ainsi, par exemple, l'oxyde de carbone possède les bandes d'absorption $\lambda = 4{,}69\ \mu$, 2,35 et 1,573 (d'après Schaefer et Thomas) ; HCl les bandes 3,465 et 1,76 μ, etc Un grand nombre d'exemples se trouvent dans le livre de Coblentz (*Infrared Spectra*).

La combinaison des mouvements de rotation d'une molécule avec les vibrations des atomes, permet d'obtenir une double multiplicité des bandes d'absorption infra-rouges. Autour de chaque état de vibration viennent se grouper des états de rotation moléculaire différents Il en résulte que chaque bande vibratoire se

décomposera en une suite de petites bandes disposées de part et d'autre, d'une façon symétrique, par rapport au centre de la bande.

La loi de distribution de l'ensemble des bandes infra-rouges (rotation + vibration) sera donc la suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E'_v - E_v^0}{h\,c} + \frac{E'_r - E_r^0}{h.c}.$$

Si on admet que pendant les différents états de vibration des atomes le moment d'inertie de la molécule ne varie pas d'une façon sensible, cette loi prendra la forme développée :

$$\frac{1}{\lambda} = n[\alpha - (n_1 + n_0)\alpha' \ldots] \pm \frac{m\,h}{4\pi^2 J} + \frac{h}{8\pi^2 J}$$

ou encore :

$$\frac{1}{\lambda} = n[\alpha - (n_1 + n_0)\alpha' \ldots] \pm \frac{55{,}3\;10^{-40}}{J} \cdot m + \frac{27{,}7.10^{-40}}{J}$$

le double signe provient de ce que la rotation de la molécule peut passer de l'état quantique m, soit à $m + 1$, soit à $m - 1$.

Lorsque la molécule subit des changements de configuration appréciables, le moment d'inertie peut varier et prendre par absorption une valeur J' différente de la valeur normale J_0 ; dans ce cas le terme qui dépend de la rotation de la molécule devient égal à

$$\pm \frac{m\,h}{4\pi^2 J'} + \frac{m^2\,h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right) + \frac{h}{8\pi^2 J'}$$

la distribution des bandes correspond donc à la formule suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = n[\alpha - (n_1 + n_0)\alpha' \ldots] \pm \frac{55{,}3\;10^{-40}}{J'} \cdot m +$$

$$+ 27{,}7.10^{-40}\;m^2\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right) + \frac{27{,}7\;10^{-40}}{J'}.$$

C'est la loi de Deslandres dans laquelle les différents coefficients ont une signification physique bien déterminée.

Le spectre infra-rouge complet se compose donc d'une *série de bandes* distribuées presque suivant des harmoniques, chacune d'elles se décomposant en deux *suites de bandes* ou raies fines. Le coefficient de m^2 peut être positif ou négatif suivant que J' est inférieur ou supérieur à J_0, dans le premier cas les bandes sont dégradées vers le violet, et dans le second cas vers le rouge

Au point de vue de l'intensité des bandes infra-rouges qui correspondent à l'ensemble des mouvements de vibration et de rota-

tion, on peut appliquer le résultat que nous avons obtenu au début de ce paragraphe. L'état de rotation des molécules variant avec la température d'après la formule (6) nous avons obtenu, pour la position du maximum d'intensité du spectre de rotation, la formule

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{kT}{J}} + \frac{h}{8\pi^2.c.J} = 6,21.\sqrt{\frac{T}{i}} + \frac{27,7}{i}.$$

Si l'état de rotation se superpose à la vibration des atomes la bande correspondante présentera deux maxima $\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_0}$ et $\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}$ symétriques par rapport au milieu de la bande

Très souvent quand on ne peut pas mesurer la structure fine d'une bande, on observe un dédoublement de son sommet et on peut bien mesurer la distance des deux maxima. Cette distance sera égale, d'après ce qui précède, à

$$\Delta\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\pi c}\sqrt{\frac{kT}{J}} = 12,42.\sqrt{\frac{T}{i}}\ \text{cm}^{-1}.$$

A la température ordinaire (T = 290) on a $\Delta\frac{1}{\lambda} = \frac{211,4}{\sqrt{i}}$ cm^{-1}.

On peut donc, à partir de la mesure du dédoublement du sommet de la bande, calculer la valeur du moment d'inertie de la molécule et en déduire ensuite la structure de la molécule. Ainsi, par exemple, on trouve les valeurs suivantes .

pour CO	$J = 14,7.10^{-40}$
HCl	$2,9.10^{-40}$
HBr	$3,6.10^{-40}$
NO	$14,8.10^{-40}$

Dans le cas de molécules plus compliquées on trouve plusieurs valeurs du moment d'inertie suivant les bandes infra-rouges que l'on considère. Ainsi, par exemple, pour NH_3, d'après les recherches récentes de Shierkolk (*Zeit. f. Phys.*, *29*, 277, 1924), le dédoublement de la bande $\lambda = 6,1\ \mu$ conduit à la valeur $J = 2,7.10^{-40}$ et celui de la bande $\lambda = 10,5\ \mu$ donne $J = 1,5\ 10^{-40}$.

De même pour la molécule de méthane CH_4, dont le spectre infra-rouge a été étudié par Coblentz, et récemment par Cooley (*Physical Rev* , *21*, 376, 1923), on trouve

pour la bande $\lambda = 3,31\ \mu$ le moment d'inertie $J = 5,6\ 10^{-40}$
et pour $\lambda = 7,7\ \mu$ » » $J = 9.10^{-40}$.

Pour la molécule d'éther $C_2H_5.O.C_2H_5$, C. F. Meyer et D W. Bronck

(*Phys. Rev.*, *21*, 712, 1923) trouvent une bande à deux sommets $\lambda = 3{,}3513$ et $3{,}4802\ \mu$, donc $\frac{1}{\lambda} = 2980$ et $2873\ \text{cm}^{-1}$, d'où on calcule pour le moment d'inertie $J = 4\ 10^{-40}$.

Enfin nous avons fait avec M Marton un grand nombre de mesures sur les spectres d'absorption infra-rouges de différents corps organiques, la bande située vers $3{,}2\ \mu$ est très souvent dédoublée, et on peut ainsi calculer le moment d'inertie des différentes molécules.

Le spectre d'absorption infra-rouge des molécules formées de plus de deux atomes est beaucoup plus compliqué. En effet, le nombre de vibrations atomiques différentes est bien plus considérables, et une théorie complète nécessite des calculs très longs et jusqu'ici encore difficilement applicables; ces calculs ont été faits par Born et Huckel (*Physikal Zeit.*, *24*, 1, 1923) Bell a appliqué les formules de ces auteurs à l'étude complète des spectres d'absorption infra-rouges des gaz HCl, HF et HBr (*Philos. Mag.*, *47*, 1924).

Si on s'en tient à une première approximation, on peut représenter l'énergie de vibration d'une molécule quelconque par la formule

$$E_v = [n(\alpha - n\alpha' \ldots) + p(\beta - p\beta' \ldots) + q(\gamma - q\gamma' \ldots) + \ldots].h.c$$

où α, β, γ représentent les nombres de vibration en cm^{-1} des différents atomes ou groupes d'atomes, n, p, q sont des nombres entiers qui signifient que ces vibrations sont quantifiées, et α', β', γ', . . sont des constantes plus ou moins complexes, en général petites par rapport à α, β, γ, . .

En appliquant à ces molécules le même mode de raisonnement que celui que nous avons suivi pour les molécules biatomiques, on arrive pour la distribution des bandes de *vibration + rotation* à la formule générale suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = n(\alpha - n\alpha' \ldots) + p(\beta - p\beta' -) + q(\gamma - q\gamma' \ldots) \pm \frac{55{,}3\ 10^{-40}}{J'} \cdot m + $$
$$+ 27{,}7.10^{-40}\, m^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right) + \frac{27{,}7.10^{-40}}{J'}.$$

Dans le cas où on considère seulement la distribution des bandes de vibration, sans s'occuper de leur structure fine, cette distribution est donnée par la formule générale :

$$\frac{1}{\lambda} = n(\alpha - n\alpha' \ldots) + p(\beta - p\beta' \ldots) + q(\gamma - q\gamma' \ldots) + \ldots$$

n, p, q étant des nombres entiers Les valeurs de ces nombres dépendent du choix de l'origine ou de la bande zéro. On peut ou bien prendre pour première bande celle qui est la plus intense, et on fera correspondre à cette bande les valeurs $n = 1$, $p = 0$, $q = 0$, dans ce cas pour les autres bandes on aura les différentes combinaisons entre des valeurs positives, négatives ou nulles des coefficients n, p, q On peut, au contraire, choisir l'origine de façon que les valeurs de n, p, q soient positives ou nulles, ce deuxième mode est souvent préférable.

Cette formule s'applique d'une façon très satisfaisante à l'étude de tous les spectres mesurés jusqu'ici.

Donnons quelques exemples

1° *Spectre infra-rouge du benzène.* — Le spectre d'absorption des rayons infra-rouges du benzène liquide a été mesuré par un grand nombre d'auteurs (Puccianti, Coblentz, Mlle Honegger, Marton, Lacombe, etc.) Ce spectre contient 13 bandes d'absorption entre 1,44 et 13,0 μ. Nous avons trouvé que ces bandes peuvent être représentées par la formule précédente avec deux périodes fondamentales α et β, cette formule est .

$$\frac{1}{\lambda} = 921{,}7\, n - 162.p$$

Le tableau suivant contient les valeurs de n et p et les valeurs de λ calculées et observées :

n	1	2	2	2	2	2	3	4	5	6	6	8	9
p	1	6	5	4	3	2	6	4	6	9	6	9	9
λ *calculé.*	13,1μ	11,4	9,6	8,3	7,3	6,6	5,53	3,28	2,74	2,45	2,19	1,71	1,46
λ *observé*	13,0	11,8	9,8	8,7	7,3	6,7	5,40	3,25	2,75	2,49	2,16	1,71	1,44

Les deux fréquences $\alpha = 921{,}7.\,\text{cm}^{-1}$ et $\beta = 162.\ \text{cm}^{-1}$ correspondent aux nombres de vibration de certains atomes au groupe d'atomes dans la molécule de benzène. Nous retrouverons ces mêmes fréquences plus loin pour le spectre ultra-violet de la vapeur de benzène.

2° *Spectre infra-rouge de vibration des atomes dans la molécule d'eau.* — Le spectre infra-rouge de l'eau liquide a été mesuré avec beaucoup de soin par Aschkinass et par Hettner. On trouve entre $\lambda = 0{,}77$ μ et 6,1 μ neuf bandes, parmi lesquelles les

bandes $\lambda = 6{,}1$ et $\lambda = 3{,}06\ \mu$ sont les plus intenses. Toutes ces bandes se calculent très exactement d'après la formule

$$\frac{1}{\lambda} = n.\alpha + p\,\beta$$

les fréquences fondamentales sont, d'après les calculs que nous avons faits avec Mlle HONEGGER, égales à $\alpha = 2\,127\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $\beta = 1\,639\ \mathrm{cm}^{-1}$. Le tableau suivant contient les positions des bandes calculées et observées.

n	p	λ *calculé*	λ *observé*
0	1	6,1 μ	6,1 μ
0	2	3,05	3,06
0	3	2,035	1,94
0	4	1,525	1,50
0	5	1,22	1,25
0	6	1,017	1,0
0	8	0,763	0,77
1	0	4,7	4,7
2	0	2,35	2,5

Dans la molécule d'eau les atomes vibrent donc avec deux fréquences fondamentales égales à α et β.

3° *Spectre infra-rouge du chloroforme.* — Les mesures ont été faites par COBLENTZ, MARTON et ELLIS On trouve 21 bandes entre $\lambda = 0{,}840\ \mu$, $\frac{1}{\lambda} = 11\,904\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $\lambda = 8{,}29\ \mu$, $\frac{1}{\lambda} = 1\,206\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Toutes ces bandes peuvent très exactement être représentées, ainsi que l'a montré MARTON, par la combinaison de deux fréquences fondamentales $\alpha = 1\,627\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $\beta = 1\,208\ \mathrm{cm}^{-1}$, avec de plus des constantes de second ordre $\alpha' = 31{,}72\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $\beta' = 1{,}69\ \mathrm{cm}^{-1}$, d'après la formule .

$$\frac{1}{\lambda} = n\,(\alpha - n.\alpha') + p(\beta - p.\beta')$$

n variant de 1 à 8 et p de 1 à 10.

Les constantes α' et β' indiquent que les vibrations des atomes ne sont pas harmoniques.

Nous ne pouvons pas encore indiquer à quels atomes correspondent les fréquences α et β, ceci ne serait possible qu'après l'étude des spectres d'absorption du bromoforme ou d'autres molécules de constitution voisine de celle du chloroforme

Dans les exemples précédents nous avons indiqué seulement

les distributions des bandes produites par les vibrations des atomes. Lorsque l'on a à la fois des vibrations atomiques et la rotation de la molécule, on obtient un spectre dans lequel les bandes ont une structure fine. Comme exemple nous pouvons citer le spectre d'absorption de la vapeur de HCl étudié par IMES (*Astroph Journ*, *50*, 251, 1919), et surtout par COLBY, MEYER et BRONK (*Astroph. Journ*, *57*, 1923). La bande $\lambda = 1,76\ \mu$ a une structure fine qui correspond à la formule

$$\frac{1}{\lambda} = 5667,0 + 20,14.m - 0,558.m^2 - 0,000086\ m^3$$

m variant de -8 à $+8$, la bande $m = 0$ faisant défaut. La bande $\lambda = 3,465\ \mu$ se décompose aussi en 38 raies fines qui correspondent à la formule .

$$\frac{1}{\lambda} = 2886,07 + 20,6\ m - 0,301\ m^2 - 0,00206.m^3$$

m variant de -19 à $+20$.

Le coefficient de m est égal à $\frac{55,3\ 10^{-40}}{J'}$, on trouve donc pour le moment d'inertie de la molécule HCl activée

$$\text{pour la bande } 1,76\ \mu \quad J' = \frac{55.3}{20,14}\ 10^{-40} = 2,75.10^{-40}$$

$$\text{et pour la bande } 3,465\ \mu \quad J' = \frac{55.3}{20,6}\ 10^{-40} = 2,69.10^{-40}$$

Le coefficient de m^2 est égal à $27,7.10^{-40}.\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right)$, ce coefficient est négatif, égal à $-0,301$, ce qui signifie que la molécule normale de HCl a un moment d'inertie J_0 plus petit que celui de la molécule activée. L'activation de la molécule de HCl produite par l'absorption de rayons infra-rouges a donc pour effet d'augmenter légèrement la distance entre les atomes H et Cl.

SPECTRES D'ABSORPTION DES RAYONS VISIBLES ET ULTRA-VIOLETS. ÉNERGIE D'ORIGINE ÉLECTRONIQUE.

Nous avons vu (p. 56) qu'à la rotation des molécules correspond l'absorption des rayons infra-rouges lointains ($\lambda > 50\ \mu$) ; la distribution des bandes est donnée par la formule (13)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{55,3}{i}\ \left(m + \frac{1}{2}\right) \text{cm}^{-1},$$

où i est le moment d'inertie multiplié par 10^{40} : $J = i\, 10^{-40}$ La variation d'énergie qui correspond à une bande de nombre d'onde $\frac{1}{\lambda}$ est égale, en calories par molécule-gramme, à $\frac{1}{\lambda}$ 2,85 cal. gr.-mol, elle est donc un multiple de $\frac{55,3 \;\; 2,85}{i} = \frac{157}{i}$ cal

La valeur de i est pour la molécule de H_2 égale à 0,15, pour la molécule de He 1,8, pour HCl 2,9, pour CO 14,7, pour CH_4 5,6, pour CO_2 50, etc. On voit donc que l'énergie d'activation qui correspond à une augmentation de la rotation des molécules sera la plus forte pour l'hydrogène (1 000 cal) et l'hélium (85 cal.), pour toutes les autres molécules elle est inférieure à 100 calories par mol.-gr. La rotation de la molécule apporte donc une part très minime à l'énergie interne totale.

Pour la vibration des atomes nous avons trouvé des nombres d'onde qui sont de l'ordre de quelques centaines ou de quelques milliers Ainsi pour HCl $\alpha = 2886$ cm^{-1} ; H_2O $\gamma = 2127$, $\beta = 1639$; C_6H_6 $\alpha = 921,7$, $\beta = 162$ cm^{-1}, etc.

L'énergie de vibration des atomes ou groupes d'atomes sera donc un multiple entier des nombres précédents multipliés par 2,85 cal., elle sera donc égale à quelques milliers de calories par mol -gr.

Les fréquences de vibration des atomes, obtenues par l'étude du spectre d'absorption des rayons infra-rouges, concordent très bien avec celles qui ont été déduites de la variation de la chaleur spécifique avec la température (v en particulier le livre de Partington), et d'autre part elles correspondent très exactement avec celles qui ont pu être calculées directement par Born et ses élèves pour des molécules simples, pour lesquelles on a pu calculer complètement l'énergie potentielle (carbonates, HCl, HBr, sels alcalins halogénés, etc.). Cette concordance constitue un argument très sérieux en faveur des considérations théoriques qui nous servent pour interpréter le mécanisme de production des spectres d'absorption.

L'étude expérimentale montre que tous les corps sans exception absorbent des rayons ultra-violets et souvent aussi des rayons du spectre visible $\left(\lambda = 7500 \text{ à } 4000\ \mathring{A}, \frac{1}{\lambda} \text{ de } 13335 \text{ à } 25000 \text{ cm}^{-1}\right)$ La variation d'énergie interne des molécules est dans ces cas beaucoup plus grande, de l'ordre de 50 000 calories pour le spectre visible et de 100 000, 200 000 et plus encore pour les rayons ultra-violets.

L'interprétation qui se présente à l'esprit est que ces variations de l'énergie interne des molécules sont dues aux mouvements des différents électrons qui peuvent passer des orbites normales sur des orbites de quanta plus élevés ou, comme on dit, de niveau énergétique plus élévé. Cette hypothèse n'est pas une simple vue de l'esprit, elle est appuyée par un certain nombre de faits très précis.

1° *Potentiels de résonance et d'ionisation des molécules.* — Lorsqu'on fait tomber sur un corps à l'état gazeux des électrons ayant une énergie déterminée, exprimée en *volts* $\times e$, on trouve que pour des vitesses faibles les chocs entre les électrons et les molécules sont élastiques, mais en augmentant progressivement l'énergie du flux électronique il se produit à des moments bien déterminés des chocs non élastiques entre les électrons et les molécules ; l'énergie des électrons est alors cédée aux molécules qui passent ainsi à un *état activé.* L'énergie d'une molécule peut donc être augmentée par un flux d'électrons ; on trouve ainsi qu'il existe toute une série d'états d'activation électronique successifs Les molécules activées par les chocs électroniques retombent au bout d'un temps très court (égal environ à 10^{-8} secondes) à l'état normal ou à un état de niveau intermédiaire, d'où elles passent ensuite à l'état normal. Pendant ce retour, l'énergie accumulée par les molécules activées est émise sous forme de rayonnement, dont la longueur d'onde est donnée par la relation de fréquence :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1 - E_0}{h.c}$$

On obtient ainsi une luminescence qui comprend des rayons de longueur d'onde d'autant plus courte que la vitesse du flux électronique est plus grande Ces phénomènes de *luminescence cathodique* ont été étudiés par Goldstein, Kauffmann, Dickson, et un grand nombre d'auteurs pour des corps organiques les plus différents, et par G Urbain pour les terres rares. Nous donnerons plus loin des exemples du spectre de cathodoluminescence pour une série de corps organiques différents.

Pour les calculs on a souvent besoin de passer de la vitesse des électrons, exprimée en volts, à l'énergie d'activation des molécules, exprimée en calories par mol.-gr., et au nombre d'onde de la

radiation correspondante ; on a les relations numériques suivantes :

$$1 \text{ volt} = 23070 \text{ cal mol.-gr.}$$

$$1 \text{ volt} = \frac{12345}{\lambda(\text{Å})}, \ \lambda \text{ en Å}.$$

$$\frac{1}{\lambda} = 8100 \times \text{volts}, \ \frac{1}{\lambda} \text{ en cm}^{-1}.$$

$$\frac{1}{\lambda} \ 2,85 = \text{cal. mol.-gr.}, \ \frac{1}{\lambda} \text{ en cm}^{-1}.$$

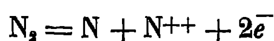
$$1,592.10^{-12}. \text{ volts} = \text{ergs}.$$

Si la vitesse des électrons dépasse une certaine limite on trouve que le gaz devient *ionisé* ; l'énergie du flux électronique est dans ce cas suffisante pour enlever complètement un ou plusieurs électrons de la molécule. La molécule dans ces cas reste le plus souvent entière, elle n'est pas dissociée, elle perd seulement un ou plusieurs électrons Des expériences très précises à ce sujet ont été faites par SMYTH (*Proc. Roy Soc.*, *102*, 283, 1922 ; *104*, 121, 1923, *105*, 116, 1924) sur les molécules H_2, N_2, O_2 qui a analysé au moyen d'un spectrographe à rayons positifs, semblable à celui de ASTON, la nature des ions produits. Il trouve ainsi que pour 16 volts on obtient des ions H_2^+, pour 15,5 volts O_2^+, pour 16,9 volts N_2^+ ; de plus des molécules de vapeur d'eau deviennent ionisées avec formation des ions H_2O^+ pour une vitesse égale à 14,1 volts.

L'énergie d'ionisation correspond donc pour ces différentes molécules en calories-gramme et en longueurs d'onde des radiations correspondantes aux nombres suivants :

$H_2 \to H_2^+$	369000 cal. mol.-gr.	$\lambda =$	772 Å
$O_2 \to O_2^+$	358000 » » »	»	796 »
$N_2 \to N_2^+$	390000 » » »	»	730 »
$H_2O \to H_2O^+$	325000 » » »	»	876 »

Ce n'est que pour des voltages supérieurs que l'on obtient une dissociation des molécules avec formation des ions H^+, H^{++}, O^+, O^{++}, N^+, N^{++} ; ainsi on obtient H^+ pour 20,7 volts ; O^{++} pour 22,5 volts et O^+ pour 23,0 volts ; N^{++} pour 24,1 et N^+ pour 27,7 volts ; on voit que les ions à double charge positive apparaissent avant les ions à charge simple. Ceci peut s'expliquer pour l'azote par la réaction de dissociation suivante .



$$N_2 = N + N^{++} + 2\bar{e}$$

qui indiquerait en même temps que dans la molécule d'azote les 2 atomes portent des charges différentes ; la molécule d'azote aurait donc une polarité électrique. Ce résultat est conforme à celui que nous avions obtenu dans le premier chapitre sur la polarité électrique des molécules.

On obtient ainsi, par l'étude de la propagation d'un flux d'électrons à travers un gaz, une mesure directe des niveaux d'énergie qui correspondent aux différents états électroniques des molécules. FOOTE et MOHLER (*The origin of Spectra*, New-York, 1922), KNIPPING (*Zeit. f Phys.*, 7, 328, 1921), FRANK et ses élèves ont mesuré pour un grand nombre de molécules différentes les valeurs des *potentiels de résonance* (1re activation électronique) et des *potentiels d'ionisation.* Les phénomènes de résonance électronique se produisent en général pour 2 à 8 volts, ce qui correspond aux régions spectrales depuis le rouge $\lambda = 6170$ Å (2 volts) jusqu'à l'ultra-violet de $\lambda = 1540$ (8 volts). Le potentiel d'ionisation varie entre 6 et 25 volts, il correspond à l'ultra-violet extrême (régions SCHUMANN, LYMAN, MILLIKAN) depuis $\lambda = 2000$ Å jusqu'à 500 Å.

Nous donnons un certain nombre d'exemples numériques des valeurs des potentiels de résonance et d'ionisation obtenus pour différentes molécules

N_2 . .	*résonance*	8,18 v.	λ =	1505 Å	*ionisation*	16,9 v	λ =	730 Å
O_2 . .	»	7,91	»	1560	»	15,5	»	796
S_2 . .	»	4,78	»	2588	»	12,2	»	1008
Se_2 . .	»	3,0 à 3,5	»	4115 à 3530	»	12 à 13	»	1028 à 950
Cl_2 .	»	»	»	»	»	8,2	»	1505
Br_2 . .	»	»	»	»	»	10,0	»	1234
I_2 .	»	2,34	»	5300	»	10,1	»	1222
H_2O . .	»	7,6	»	1620	»	14,1	»	876
CO	»	5,4	»	1930	»	10,1	»	1222
						et 14,3	»	et 865
HCl .	»	»	»	»	»	14,4	»	858
HBr . .	»	»	»	»	»	13,8	»	895
HI .	»	»	»	»	»	13,4	»	922
HCN .	»	»	»	»	»	15,5	»	796
$C_2H_5OC_2H_5$	»	6,6	»	1870	»	13,6	»	908
C_6H_6 .	»	6,0	»	2057	»	9,6	»	1250
Toluène $C_6H_5CH_3$	»	6,2	»	2000	»	8,5	»	1453
p xylène	»	6,5	»	1900	»	10,0	»	1234
$CHCl_3$	»	6,5	»	1900	»	11,5	»	1073
CH_4 . .	»	»	»	»	»	13,5	»	915
C_2H_2 . .	»	»	»	»	»	9,9	»	1247
C_2H_6 .	»	»	»	»	»	10,0	»	1234
Ethylate de Zn.	»	7	»	1764	»	12	»	1028

Les valeurs indiquées plus haut pour le potentiel de résonnance des molécules correspondent aux premiers changements nets qui apparaissent dans les chocs des électrons avec les molécules ; à ce moment les chocs deviennent non élastiques pour un très grand nombre de molécules. Il existe certainement pour un certain nombre de molécules des chocs non élastiques également pour des potentiels inférieurs, mais le nombre de ces chocs n'est pas aussi grand, de sorte que la discontinuité dans le flux électronique n'est pas très apparente. Ainsi on peut prévoir que, par exemple, pour la vapeur de benzène on doit trouver une première discontinuité pour 4,65 volts ($\lambda = 2680$ Å) ; pour la vapeur de soufre on devra en trouver plusieurs qui correspondent à 3,33 volts (3700 Å), à 4 volts (3100 Å) et à 4,4 volts (2791 Å). Les positions de ces discontinuités dans les chocs électroniques peuvent être calculées à partir des spectres d'absorption, ainsi que nous le montrerons dans la suite

2° *Phénomènes photoélectriques.* — Lorsqu'on fait tomber sur un gaz quelconque des rayons ultra-violets et que l'on étudie la conductivité électrique de ce gaz, on trouve qu'au delà d'une certaine limite, les rayons ultra-violets produisent une ionisation du gaz Cette limite est variable suivant la nature des molécules. On trouve, par exemple, comme limite au delà de laquelle les rayons provoquent l'ionisation, les nombres suivants (recherches de LENARD, HUGHES, LYMAN, J. STARK, E. BLOCH, etc.) :

O_2	$\lambda =$	1350 Å
H_2	$\lambda <$	1270 »
Cl_2	$\lambda <$	1200 »
CO_2	environ	1800 »
NH_3	»	1800 »
CS_2	»	1850 »
Aniline	»	1850 »
Anthracène	»	2250 »

Par conséquent l'absorption de rayons ultra-violets appropriés peut augmenter l'énergie électronique des molécules jusqu'à l'expulsion d'électrons.

Ce résultat permet donc de conclure que, dans les cas où des rayons de moindre fréquence sont absorbés, ils produiront une augmentation de l'énergie interne des molécules. Cette augmentation sera produite dans le cas des rayons visibles et ultra-violets par un déplacement des électrons du niveau énergétique normal à

un niveau supérieur On aura ainsi ce que nous appelons une *activation électronique* des molécules. Cette activation électronique peut être accompagnée d'une activation des vibrations atomiques et aussi d'une activation de la rotation de la molécule.

Nous voyons donc par cet ensemble de faits expérimentaux que l'énergie électronique d'une molécule peut présenter toute une série de valeurs successives E'_e, E''_e, E'''_e, ..., les différences entre ces valeurs et l'énergie électronique des molécules normales E_e^0 peuvent prendre des valeurs très diverses, depuis quelques dizaines de milliers de calories jusqu'à environ 300 000 cal. par mol.-gr. Ces activations électroniques des molécules peuvent être produites par l'absorption de radiations diverses et l'expérience montre que l'on trouve toujours la relation de fréquence qui constitue l'essence du 2e postulat de BOHR, à savoir .

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{E'_e - E_e^0}{h\,c}, \quad \frac{1}{\lambda''} = \frac{E''_e - E_e^0}{h.c}, \quad \frac{1}{\lambda'''} = \frac{E'''_e - E_e^0}{h\,c}, \ldots$$

La proposition précédente peut être renversée; on peut affirmer que les radiations dont les longueurs d'onde sont égales à λ', λ'', λ''', ... seront absorbées par les molécules.

Formule générale des spectres d'absorption.

Nous pouvons maintenant établir la loi générale qui représente tous les spectres d'absorption d'un corps, depuis l'infra-rouge lointain jusqu'à l'ultra-violet extrême L'énergie interne d'une molécule normale est égale à la somme de trois termes qui correspondent à la rotation moléculaire, aux vibrations atomiques et aux mouvements électroniques :

$$E^0 = E_r^0 + E_v^0 + E_e^0$$

chacun de ces termes peut varier et à chaque variation de l'énergie interne de la molécule correspondra une bande ou raie d'absorption, dont la fréquence est donnée par :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E' - E^0}{h.c}.$$

On obtiendra ainsi une triple multiplicité de bandes. Ces bandes pourront être classées d'après les différents processus physiques qui déterminent leur production. Nous distinguerons dans un spectre complet des *ensembles* de bandes ou *régions d'absorption*,

des *groupes* de bandes, des *familles*, des *séries* de bandes et des *suites* de raies.

L'énergie électronique d'une molécule peut présenter toute une série de valeurs E_e^0, E'_e, E''_e, E'''_e, .., à chaque différence $E'_e - E_e^0$, $E''_e - E_e^0$, $E'''_e - E_e^0$, . . correspondra un *ensemble de bandes* ou une *région d'absorption* spectrale; de plus, il y aura un ensemble de bandes qui correspondra à la valeur E_e^0, c'est-à-dire pour lequel l'énergie électronique ne varie pas, ce sont les bandes infra-rouges de vibration et de rotation Ainsi, par exemple, nous distinguerons dans le spectre d'absorption ultra-violet de la vapeur de soufre 4 ensembles de bandes, pour la vapeur de benzène nous trouvons 3 ensembles dans l'ultra-violet; le spectre d'émission de l'azote se compose de 7 ensembles de bandes, que l'on désigne dans la littérature par les noms suivants : 1er, 2e, 3e groupes positifs, le groupe négatif, les bandes dites de l'ammoniaque, les bandes de cyanogène, enfin les bandes de Goldstein.

Le terme *ensemble de bandes* que nous proposons correspond aux termes *groupes de bandes* d'après Deslandres et Fortrat, et *système de bandes* d'après Sommerfeld.

Toutes les bandes d'un même ensemble correspondent aux passages d'un certain état de vibration des atomes à un autre état. Soit d'abord le cas le plus simple de molécules biatomiques : dans la molécule normale les atomes vibrent avec une fréquence égale en nombres d'onde à α, l'énergie de la molécule normale aura une série de valeurs successives :

$n_0.h.c\,\alpha$, $(n_0+1).h.c\,\alpha$, $(n_0+2)h.c.\alpha$, $(n_0+3).h.c.\alpha$, ... *énergie initiale.*

Dans la molécule activée la fréquence est différente, égale à β, l'énergie de la molécule activée pourra prendre une série de valeurs :

$n'.h\,c\,\beta$, $(n'+1).h\,c.\beta$, $(n'+2).h.c\,\beta$, $(n'+3).h\,c\,\beta$, .. *énergie finale.*

Les positions des bandes d'un ensemble seront déterminées par les valeurs que peut prendre la différence entre l'énergie finale et l'énergie initiale

Ces bandes forment plusieurs *séries* que l'on peut classer de la manière suivante :

1° Les bandes qui correspondent aux passages des différents états initiaux au *même état final* appartiennent à une même

famille ; il y aura autant de familles que d'états terminaux différents, le nombre de bandes contenues dans chaque famille est au plus égal au nombre d'états initiaux différents;

2° Les bandes qui correspondent aux passages du *même état initial* aux différents états finaux forment une même *classe* ; on aura autant de classes que d'états initiaux, et le nombre de bandes dans une classe est égal au nombre d'états terminaux différents,

3° Les bandes qui correspondent aux passages des états initiaux successifs aux états finaux successifs ($n_0 \to n'$, $n_0 + 1 \to n' + 1$; $n_0 + 2 \to n' + 2$, .) forment un même *groupe* de bandes.

Illustrons cette classification par l'exemple des bandes de cyanogène; on peut distinguer cinq états initiaux successifs, correspondant aux quanta de vibration 0, 1, 2, 3, 4 et sept états terminaux de quanta 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6; le tableau suivant donne les positions des 18 bandes observées (ce sont les valeurs de λ en Å) :

$n_0 =$	0	1	2	3	4	
$n' = 0$	3883	3590				1re famille
1	4216	3871	3586			2e famille
2	4606	4197	3862	3584		3e famille
3		4578	4181	3855		4e famille
4			4553	4168	3850	5e famille
5				4532	4153	6e famille.
6					4515	7e famille
	1re classe	2e classe	3e classe	4e classe	5e classe	↘ groupes

La figure suivante représente la distribution des bandes.

Il y a, comme on voit, quatre *groupes* de bandes.

Un autre exemple du même genre est fourni par l'ensemble des

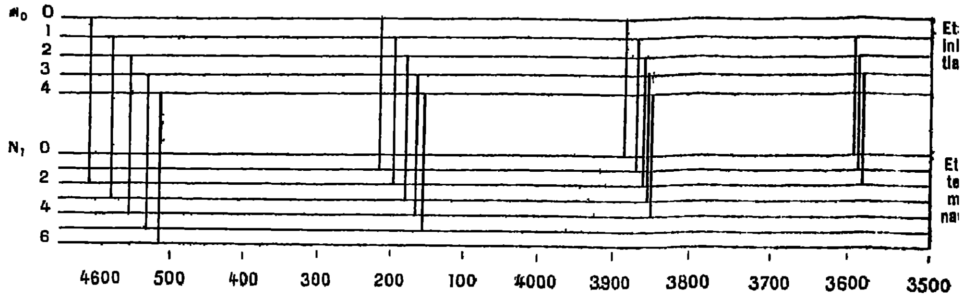


Fig 9.

$n_0 =$	0	1	2	3	4	
$n_1 = 0$	3371	3159	2977	2820	2692	1re *famille.*
$n_1 = 1$	3577	3339	3136	2962	2814	2e *famille*
$n_1 = 2$	3805	3536	3309	3116	2953	3e *famille*
$n_1 = 3$	4059	3755	3500	3285	3104	4e *famille*
$n_1 = 4$	4344	3998	3710	3469	3267	5e *famille*
$n_1 = 5$	4666	4269	3942	3671	3446	6e *famille*
$n_1 = 6$		4574	4201	3894	3642	7e *famille*
$n_1 = 7$		4917	4490	4141	3857	8e *famille*
$n_1 = 8$		5306	4814	4416	4094	9e *famille*
$n_1 = 9$			5178	4723	4356	10e *famille*
$n_1 = 10$				5068	4648	11e *famille*
$n_1 = 11$				5458	4975	12e *famille.*

bandes du 2[e] groupe positif de l'azote. L'analyse du spectre a été d'abord faite par DESLANDRES (*Ann. de Phys et Chim.*, *56*, 1888); reprise par HEURLINGER (*Dissert Lund*, 1918), puis par KRATZER (*Ann d. Phys*, *67*, 133, 1922), MECKE et LINDAU (*Phys. Zeit.*, *25*, 277, 1924), LINDAU (*Zeit f. Phys*, *25*, 247; *26*, 343; *30*, 187, 1924), HULTHÈN et JOHANSSON (*Zeit. f. Phys.*, *26*, 308, 1924) On peut classer les 49 bandes en douze familles et 5 classes, correspondant à douze états initiaux et 5 états terminaux

Le cas des molécules formées de plus de deux atomes est plus compliqué. D'une façon générale il existera un certain nombre d'états initiaux caractérisés par des fréquences fondamentales α, β, γ, ... et des nombres de quanta n_0, n_0+1, n_0+2, ...; p_0, p_0+1, p_0+2, ...; q_0, q_0+1, q_0+2, ...; la molécule activée sera caractérisée par les mêmes fréquences (ou encore de nouvelles) avec des nombres de quanta n', $n'+1$, $n'+2$ ..; p', $p'+1$, $p'+2$, ...; q', $q'+1$, $q'+2$, . .

Aux passages des états initiaux aux états terminaux correspondront des *séries* de bandes Ces séries se subdiviseront en *groupes* qui correspondent aux différentes valeurs de n, en *familles* qui correspondent aux différentes valeurs de p, et en *séries de second ordre* pour les différentes valeurs de q.

Donnons comme exemple la structure du spectre d'absorption ultra-violet du chlorure de benzène; la distribution des bandes correspond à la formule

$$\frac{1}{\lambda} = 37066{,}7 + n.963{,}7 - p\,443 - q\,60$$

il y a trois fréquences fondamentales $\alpha = 963{,}7$, $\beta = 443$ et $\gamma = 60$ cm^{-1}, les nombres de quanta n varient de 0 à 7, p de 0 à 6, et q de 0 à 22.

On peut classer les différentes séries de bandes de la façon suivante : à chaque valeur de n correspond un *groupe* de bandes, il y en a 8 correspondant aux valeurs $n = 0$ (A); $n = 1$ (B); $n = 2$ (C); . $n = 7$ (H); les *têtes de groupes* s'obtiennent en posant $p = 0$, $q = 0$. Chaque groupe se compose d'une *famille de bandes* ou d'une *série de premier ordre* qui correspond aux différentes valeurs de p, les têtes de ces séries s'obtiennent en posant $q = 0$, $p = 0, 1, 2, .\ 6$

Chaque famille se compose d'une *série de second ordre*, relative aux différentes valeurs de q. La figure ci-après représente l'aspect du spectre complet et sa décomposition en groupes, familles et séries de second ordre.

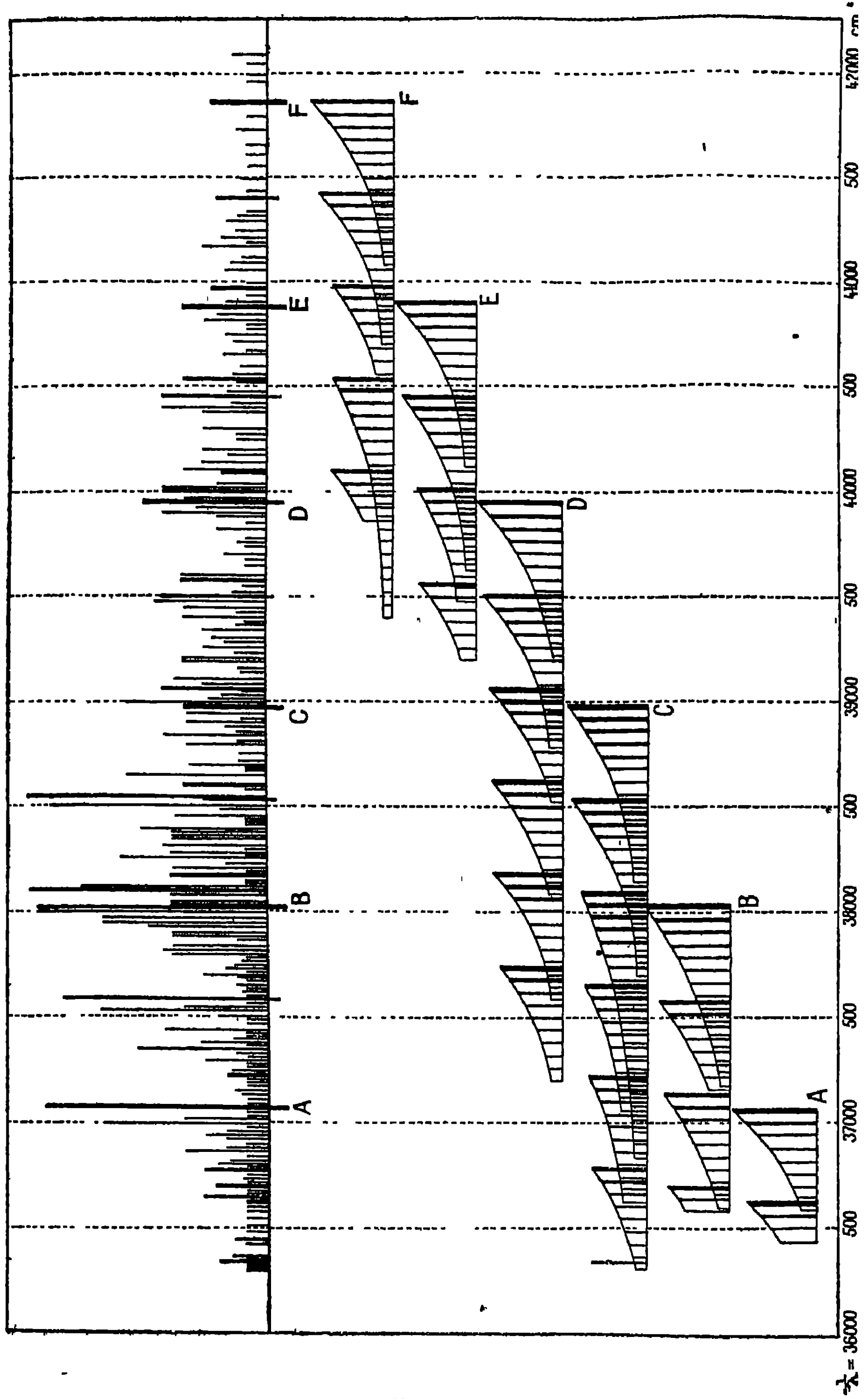


Fig. 40.

Nous donnons dans le tableau suivant les positions des têtes des huit groupes calculées et observées, ainsi que les valeurs relatives des intensités.

	Groupes	λ	$\frac{1}{\lambda}$ calculés	$\frac{1}{\lambda}$ observés	Intensités
$n = 0$ . . .	A	2697,84	37066,7	37066,7	100
1 . . .	B	2629,60	38030,4	38029,5	80
2 . . .	C	2564,50	38994,1	38994,0	25
3 . . .	D	2502,65	39957,8	39957,5	12
4 . .	E	2443,66	40921,5	40922,2	5
5 . . .	F	2387,40	41885,2	41886,0	5
6 .	G	2353,57	42488,9	42489,0	1,3
7 . .	H	2282,60	43812,6	43809,7	1,1

On conçoit que l'aspect du spectre variera beaucoup suivant les valeurs de α, β, γ, ... Lorsque l'une des fréquences α est beaucoup plus grande que les deux autres, les groupes seront nettement séparés, c'est ce qui se produit dans le benzène, par exemple ; si ces valeurs ne sont pas très différentes on aura un enchevêtrement des différentes séries les unes sur les autres, et l'analyse d'un spectre devient difficile. Dans le cas de spectres d'absorption la méthode générale qui fait ressortir les différents groupes, familles et séries secondaires, consiste à photographier le spectre pour une série de valeurs croissantes de la pression. On assiste alors au développement progressif du spectre et on peut reconnaître les différentes régularités. Ce qui complique encore beaucoup l'analyse complète d'un spectre, c'est que les bandes ont une structure fine et se décomposent en un nombre plus ou moins grand de raies fines.

La superposition des mouvements de rotation de la molécule donne lieu à une décomposition de chaque bande en plusieurs *suites de raies* Dans le cas le plus simple on aura trois suites de raies pour chaque bande qui correspondent aux passages

1° De l'état de rotation m à l'état $m+1$, branche positive, $R(m)$.
2° De l'état » m » $m-1$, branche négative, $P(m)$.
3° De l'état » m » m , branche nulle, $Q(m)$.

Ces variations de l'état de rotation peuvent être accompagnées de changements du moment d'inertie de la molécule, qui passe de la valeur $J_0 = i_0.10^{-40}$ à $J' = i'.10^{-40}$.

La distribution des raies dans ces suites sera donnée par les formules paraboliques :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + c_1(2m+1) + c_2 m^2 \quad . \quad R(m)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - c_1(2m-1) + c_2\, m^2 \quad . \ . \quad P(m)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + c_2\, m^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \quad . \ . \quad Q(m)$$

où on a

$$c_1 = \frac{h}{8\pi^2 cJ'_1} = \frac{27{,}7}{i'} \text{ et } c_2 = \frac{h}{8\pi^2 c}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right) = 27{,}7\left(\frac{1}{i'} - \frac{1}{i_0}\right)$$

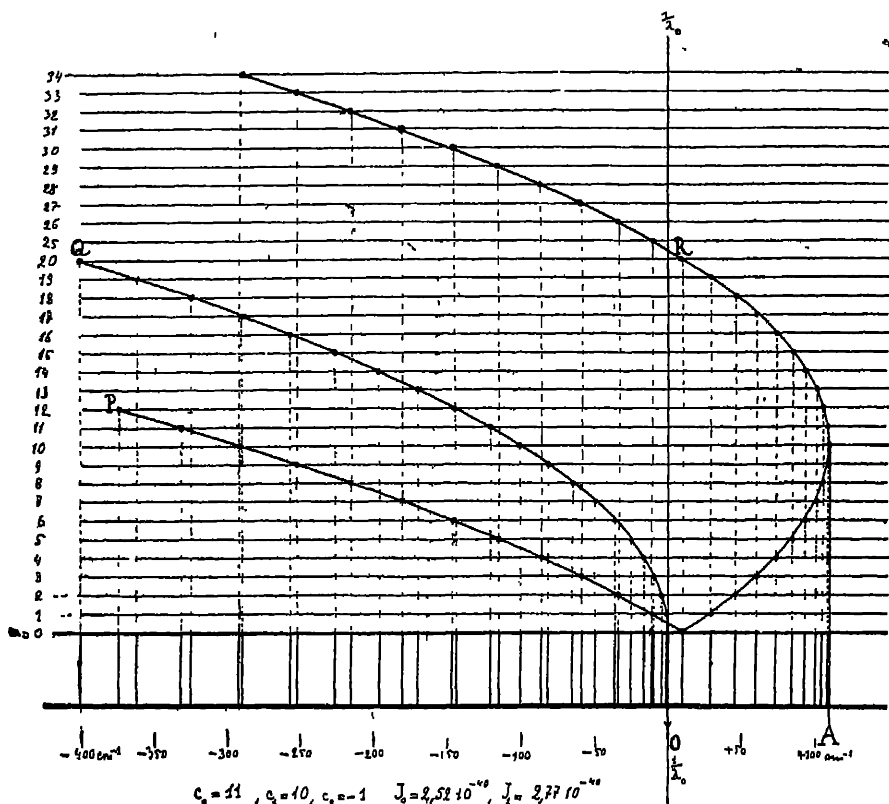


Fig 11

La longueur d'onde λ_0 est désignée par le nom d'*origine de la bande.* En portant en abscisses les valeurs de $\frac{1}{\lambda}$ et en ordonnées les valeurs des nombres de quanta de rotation m on obtient trois *paraboles,* la distribution des raies dans les suites est parabolique.

Nous avons représenté sur les figures les distributions des raies d'une bande, 1° dans le cas où $c_0 = 11$ et $c_1 = 10$, par conséquent $J_0 = 2{,}52.10^{-40}$ et $J' = 2{,}77.10^{-40}$, et 2° dans le cas où $c_0 = 8$, $c_1 = 10$, donc $J_0 = 3{,}46\ 10^{-40}$ et $J' = 2{,}77\ 10^{-40}$.

Suivant que c_2 est négatif ou positif, on aura $J' > J_0$ ou $J' < J_0$ et la distribution des raies correspondra soit à la figure 11, soit à la figure 12 Il existera une accumulation de raies dans le premier cas du côté ultraviolet de la bande, et dans le second cas du côté visible. Cette accumulation A est désignée sous le nom de

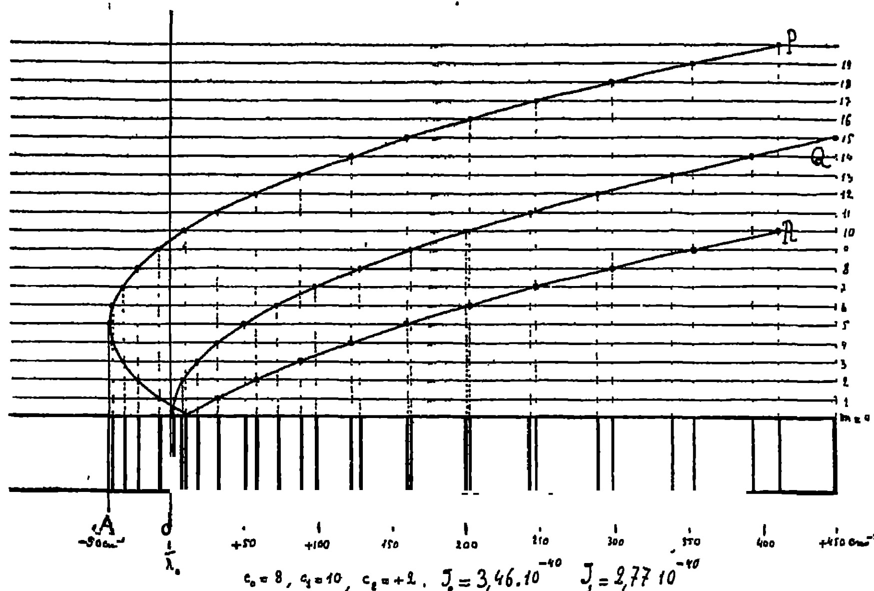


Fig. 12

tête de bande ; les bandes seront donc *dégradées vers le visible* lorsque par activation des molécules le moment d'inertie *augmente*, et elles seront *dégradées vers l'ultraviolet* si le moment d'inertie *diminue* par activation des molécules

Le cas le plus fréquent est le premier

La distribution des raies fines dans une bande donnera donc l'aspect d'un dédoublement du côté de la tête ainsi que le représente les figures précédentes La position O correspond à l'origine et la position A à la tête de la bande.

La distance OA est égale à $c_1 - \frac{c_1^2}{c_2} = - \frac{c_1\, c_0}{c_2} = \frac{c_1\, c_0}{c_0 - c_1}$.

La raie A correspond à la valeur de $m = - \frac{c_1}{c_2}$ (comme c_2 est négatif, m est positif).

La loi de distribution des raies dans les suites peut être plus compliquée et contenir des termes en m^3 et m^4, ceci se produit lorsque l'état de vibration des atomes ainsi que l'état de mouvement des électrons agissent sur la valeur du moment d'inertie Le problème est alors beaucoup plus compliqué ; il a été résolu théoriquement par KRAMERS et PAULI (*Zeit. f Phys.*, *13*, 351, 1923, et par KRATZER (*Ann. d Phys.*, *71*, 72, 1923) ; les formules obtenues ont été appliquées à l'étude des bandes de l'azote et des bandes de carbone + hydrogène par HULTHÈN et JOHANSSON (*Zeit. f. Phys.*, *26*, 308, 1924) et par KRATZER (*Zeit. f. Phys*, *23*, 298, 1924).

Nous obtenons donc en définitive la loi de distribution des bandes, qui s'applique à tout le spectre depuis l'infra-rouge lointain jusqu'à l'ultra-violet extrême :

$$\frac{1}{\lambda} = \begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix} \Bigg\} + n.\alpha\ldots + p.\beta.\,. + q.\gamma.. \pm \frac{55,3}{i'}.m + \\ + 27,7.m^2\left(\frac{1}{i'} - \frac{1}{i_0}\right) + \frac{27,7}{i'}.$$

L'analyse du spectre d'absorption d'un corps permettra donc de déterminer 1° les différents états d'activations électroniques (A, B, C, ..) des molécules , 2° les différentes fréquences de vibrations α, β, γ, ... des atomes ou groupes d'atomes , 3° les valeurs des moments d'inertie de la molécule normale et de la molécule dans ces différents états d'activation.

Ces différents renseignements touchent à la structure intime des molécules et les valeurs obtenues ainsi constituent ce que l'on pourrait désigner par le nom de *grandeurs fondamentales des molécules* Ces grandeurs devront être confrontées avec les différentes propriétés physiques et chimiques des mêmes molécules C'est là un programme très vaste ; nous ne sommes actuellement qu'au début de ce long chemin qui nous est tracé.

L'étude expérimentale que nous avons entreprise pour toute une série de corps différents, avec de nombreux collaborateurs (Mlles HONNEGER et STUCKLEN, MM. BOURGEOIS, BRAUNHOLTZ, ERRERA, CASTILLE, FISCHER, FRIEDLY, FROMAGEOT, GOMPEL, GROSSMANN, HOWELL, KLINGSTEDT, LARDY, LASZLO, LIGHT, LUTHY, KUHN, MARTON, MENCZER, MUHR, SCHULTZ, STEINER, TEVES, WURMSER et WALTER) aussi bien dans l'infra-rouge que dans l'ultra-violet, nous a permis, dans un grand nombre de cas, de vérifier la formule de distribution des

bandes indiquée plus haut, et de calculer les valeurs des grandeurs fondamentales des différentes molécules.

La comparaison des résultats obtenus pour des corps très différents nous a conduit à tout un ensemble de résultats nouveaux, absolument inattendus, qui montrent que nous avons là un moyen d'analyse de propriétés des nouvelles molécules.

CHAPITRE V

ÉTAT DE PRÉDISSOCIATION DES MOLÉCULES

L'analyse du mécanisme intime des réactions chimiques est un des problèmes fondamentaux de la chimie physique. Il y a plus de 30 ans ARRHÉNIUS expliquait l'action de la température sur la vitesse des réactions chimiques par l'existence de molécules *actives*. MARCELLIN et RICE calculaient en 1914 la valeur de ce qu'ils appelaient l'*énergie critique*, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour amener une molécule normale à l'*état critique* ou *actif* PERRIN, LEWIS, TRAUTZ développaient, dès 1917, la théorie photochimique de toutes les réactions, d'après laquelle une molécule est amenée à l'état critique ou actif par absorption de rayonnement infra-rouge de longueur d'onde appropriée FRANCK et CARIO montraient, en 1922, que la vapeur de mercure en absorbant des rayons ultra-violets de $\lambda = 2537$ (raie de résonance du mercure) devient chimiquement active et peut engendrer des réactions chimiques telles que la dissociation des molécules d'hydrogène en atomes H. Par absorption des rayons 2537 l'énergie des atomes Hg est augmentée de 112 350 calories, tandis que la chaleur de dissociation de H_2 est 86 000 calories

La théorie de la production des spectres d'absorption telle qu'elle se présente actuellement, admet qu'une molécule peut présenter toute une série d'états d'activation différents, et nous avons vu que l'énergie accumulée par une molécule peut varier dans des limites très larges, entre quelques dizaines de calories et plusieurs centaines de mille calories par molécule-gramme Ces molécules ainsi activées persistent un temps très court dans cet état; en moyenne la durée de vie est de l'ordre de 10^{-7} secondes. Mais il existe des cas (phosphorescence) où cette persistence est beaucoup plus longue, de même que l'on doit admettre des cas de persistance bien plus courte (10^{-11} sec)

L'étude des spectres nous révèle donc l'existence d'un très grand nombre d'états d'activation différents; on se demande quel rapport peut exister entre ces différents états et les propriétés chimi-

ques des corps. La réactivité d'une molécule varie-t-elle d'une façon parallèle au degré d'activation, ou bien existe-t-il des limites bien distinctes Le développement de la photochimie doit nous renseigner à ce sujet.

Nous savons que si l'énergie interne d'une molécule est augmentée au delà d'une certaine limite, la molécule se dissocie. Ainsi, par exemple, l'aldéhyde acétique en absorbant des rayons de $\lambda < 2300$ Å se décompose quantitativement en un mélange $CO + CH_4$ Mais si on éclaire l'aldéhyde acétique par des rayons de l'ultra-violet moyen $\lambda = 2800$ qui sont aussi absorbés, la molécule ne se décompose pas, seule sa réactivité chimique est très fortement augmentée, elle s'oxyde par exemple très fortement. Et de même pour un grand nombre de cas différents.

On connait toute une série de réactions chimiques provoquées par les rayons ultra-violets qui se produisent d'une façon absolument différente suivant la fréquence des radiations Ainsi, par exemple, un mélange d'hydrogène et de chlore donne par actions des rayons visibles et ultra-violets moyens de l'acide chlorhydrique, et la réaction est totale, au contraire, des rayons ultra-violets de $\lambda < 2100$ produisent une dissociation de HCl en $H_2 + Cl_2$. Il en est de même pour le mélange $H_2 + Br_2$ Et pour le mélange $H_2 + I_2$ c'est l'inverse qui a lieu : l'ultra-violet moyen décompose HI et l'ultra-violet extrême combine $H_2 + I_2$.

Nous possédons donc tout un ensemble de données chimiques qui montrent qu'entre l'état normal d'une molécule et le moment où elle se dissocie, il existe toute une série de termes de passage L'étude des spectres d'absorption nous a permis de saisir ces termes de passage et de les rattacher à des transformations très nettes et caractéristiques des spectres d'absorption. Nous proposons de désigner ces termes de passages des molécules par le nom d'*états de prédissociation*

La théorie de la production des spectres d'absorption que nous avons développée dans le paragraphe précédent permet de prévoir que le spectre sera formé d'une triple multiplicité de bandes, distribuées en ensembles, groupes et séries de bandes, et suites de raies fines.

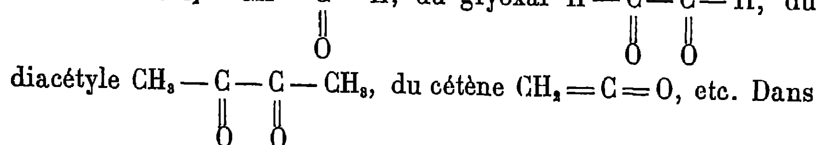
Chaque bande devrait donc présenter une structure fine et se décomposer en un grand nombre de raies, à condition que la dispersion des spectrographes soit suffisante. Cette séparation d'une bande en raies fines résulte de la quantification des mouvements de rotation des molécules.

L'étude expérimentale des spectres d'absorption de toute une

série de corps différents, formés aussi bien de molécules simples Cl_2, Br_2, I_2 que de molécules compliquées, telles que le benzène et ses dérivés, a donné en effet cette triple multiplicité, les bandes étant décomposées en suites de raies fines Pourtant un grand nombre d'exceptions apparurent dès le début de ces recherches. En effet, pour toute une série de corps différents, le spectre d'absorption n'est plus formé de bandes décomposées en raies fines, on trouve des séries de bandes relativement étroites (de 2 à 5 Å), mais qui sont *absolument continues*; tel est le cas du thiophène, des amines, etc. Nous donnons la photographie d'une portion du spectre de la méthylamine, le spectre inférieur est à la pression de 0,1 mm, le supérieur à 0,2 mm ; $d = 100$ cm L'intervalle entre les bandes est environ de 20 Å Tout se passe comme si les mouvements de rotation des molécules n'étaient plus quantifiés, la vitesse de rotation pouvant varier d'une façon continue. Ce ne sont que les vibrations des atomes qui sont quantifiés.

Enfin, certains corps présentent à l'état de vapeur des bandes d'absorption larges (de 20 à 100 Å et plus) absolument continues, dans ces cas, non seulement les rotations ne sont pas quantifiées, mais même les vibrations des atomes ne le sont plus. Tel est le cas de l'acétone et des aldéhydes, qui présentent une bande large continue avec un maximum vers 2700 Å.

Ces résultats expérimentaux échappaient aux prévisions théoriques et il était difficile d'en donner une interprétation. L'analyse des conditions de production des bandes étroites ayant une structure fine nous avait conduit à reconnaître que ce sont les molécules qui présentent une forte polarité électrique qui possèdent un spectre formé de bandes étroites. Tel est, par exemple, le cas de



l'acroléine $CH_2 = CH - \underset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}} - H$, du glyoxal $H - \underset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}} - \underset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}} - H$, du diacétyle $CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}} - \underset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}} - CH_3$, du cétène $CH_2 = C = O$, etc. Dans toutes ces molécules les groupes chromophores portent des charges électriques opposées, et ceci constitue une première condition pour la quantification des mouvements de vibration de ces groupes l'un par rapport à l'autre

Nous avons donc ainsi un critérium pour reconnaître la polarité électrique forte d'une molécule, c'est la structure de son spectre d'absorption. Mais ce résultat n'explique encore pas pourquoi les mouvements de rotation des molécules sont tantôt quantifiées, et

tantôt ne le sont pas Pourtant il semblerait bien qu'il devrait exister une raison profonde due à la structure des molécules, qui fait que pour certains corps on obtient un spectre avec des bandes décomposées en raies fines, et pour d'autres corps un spectre de bandes étroites, mais continues.

Un ensemble de résultats nouveaux a permis de donner une interprétation de ces phénomènes C'est l'analyse de la structure du spectre d'absorption de la vapeur d'un même corps depuis les grandes longueurs d'onde jusqu'à l'ultra-violet extrême On trouve un résultat expérimental très général : *à mesure que l'on se déplace vers l'ultra-violet, c'est-à-dire vers les fréquences de plus en plus élevées, la structure du spectre d'absorption se transforme*; on obtient d'abord une *structure fine*, formée de raies très fines, puis une *série de bandes étroites, mais continues*, et enfin pour des fréquences encore plus grandes, *des bandes larges parfaitement continues*. On observe donc pour un même corps toutes les formes de spectres que nous avions précédemment obtenues pour des corps différents, et on assiste ainsi à une transformation successive du spectre d'absorption d'un même corps.

Nous allons donner d'abord quelques exemples de ces transformations, et nous indiquerons en même temps leur signification physique et chimique.

1° Spectre d'absorption de la vapeur d'acroléine.

Le spectre d'absorption de la vapeur d'acroléine, que nous avons étudié avec M. Luthy (*Zeit f phys Ch*, *107*, 285, 1923) et avec M H. de Laszlo, se compose de *trois régions* différentes.

La première entre le violet $\lambda = 4130$ et l'ultra-violet de $\lambda = 3375$ se compose d'un très grand nombre de bandes et de raies très fines distribuées en séries régulières avec des intervalles constants $\alpha = 1260$ cm^{-1}, $\beta = 100$ cm^{-1} et $\gamma = 60$ cm^{-1}. Les différentes bandes se décomposent en suites de raies fines distantes de 0,2 à 0,3 Å Nous avons mesuré dans cette région plus de 750 bandes et raines fines.

Ces bandes sont distribuées suivant la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = 25864{,}4 + n\,1260 + p.100 + q\,60,$$

dans laquelle $n = 0, 1, \ldots 6$; $p = -8$ à $+6$, $q = -10$ à $+12$.

Nous donnons sur la planche (fig. 2) une partie du spectre comprise entre $\lambda = 3{,}874$ et $\lambda = 3{,}712$ Å, on voit des bandes à bord

très net et on reconnait une structure fine. La figure 3 donne un agrandissement de la bande A entre 3866 et 3851 ; on voit nettement les suites de raies fines qui sont ici distantes environ de 0,2 Å. La figure 4 correspond à la deuxième région d'absorption $\lambda = 3590$ à 3306 ; les bandes sont floues et, du côté droit, absolument continues, leur aspect est très différent de celui des bandes de la figure 2.

La deuxième région s'étend environ de 3375 à 2780 Å, les limites ne peuvent pas être indiquées avec précision. On obtient ici d'abord un certain nombre de bandes étroites distribuées également en séries avec les mêmes intervalles, mais ces bandes sont à bords flous, elles ne présentent aucune structure fine et leur largeur va en augmentant à mesure que l'on s'avance vers l'ultraviolet, de sorte que, à partir de 3100 Å, on ne voit plus que quelques indications très vagues de bandes très floues ; l'absorption passe ainsi graduellement à l'état d'absorption continue. Cette absorption continue atteint un minimum vers 2780 Å.

La troisième région d'absorption commence vers 2500 Å, c'est une absorption absolument continue qui va en croissant très rapidement jusqu'à l'ultra-violet extrême de 2000 Å. Au delà l'absorption commence à baisser légèrement tout en restant parfaitement continue On a donc ici une très large bande continue

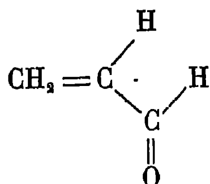
Ce spectre d'absorption de la vapeur d'acroléine a été obtenu avec la vapeur d'acroléine parfaitement pure, emprisonnée dans un tube de 1 mètre, dans lequel un bon vide (à 0,001 mm près) avait été fait On a fait varier la pression de la vapeur d'acroléine entre 1 mm. et 168 mm.

Ces résultats montrent que tant que l'activation de la molécule d'acroléine est relativement faible, comprise entre 69000 et 84400 calories par molécule-gramme (région entre 4130 et 3375 Å) les mouvements de rotation de la molécule et de vibration des atomes sont quantifiées ; la molécule conserve une certaine stabilité.

Lorsque les mouvements de vibration des atomes dépassent une certaine limite, le nombre de quanta de vibration n étant supérieur à 5, ou lorsque les électrons passent à un niveau d'énergie supérieur, ce qui correspond à une activation de la molécule supérieure à 90000 calories, les mouvements de rotation de la molécule cessent d'être quantifiés, tandis que les vibrations atomiques le sont encore. La molécule passe donc à un nouvel état

que nous désignons par le nom de *prédissociation*. Ceci signifie que les liaisons entre les atomes ou groupes d'atomes se trouvent relâchées, la molécule passe à un état voisin de la dissociation, mais cette dissociation ne se produit pas, les atomes se regroupent aussitôt après pour redonner les molécules normales.

On peut considérer l'acte de dissociation d'une molécule de la façon suivante : la molécule d'acroléine $CH_2 = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H$ en se dissociant complètement donne un mélange d'éthylène $CH_2 = CH_2$ et d'oxyde de carbone CO. Mais avant d'arriver à ce stade définitif où les deux nouvelles molécules se séparent, il se produit une certaine séparation



le groupe $\underset{\underset{O}{\|}}{C}$ s'écartant légèrement du reste de la molécule. La durée de persistance de la molécule dans cet état de prédissociation peut être extrêmement faible, inférieure à celle qui sépare deux chocs successifs de deux molécules, c'est-à-dire inférieure à 10^{-10} secondes ; la molécule reviendra donc au bout de cet intervalle à l'état normal Une molécule qui passe ainsi à un état de prédissociation et qui revient très vite à l'état normal ne présentera pas de mouvements de rotation quantifiés, puisque, d'après une règle générale établie par Bohr, *seuls les mouvements périodiques de durée bien inférieure à la durée de persistance d'un système seront quantifiés* Comme la durée de rotation d'une molécule est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} secondes, il en résulte que les transformations de durée comparable ne seront pas quantifiées Les vibrations atomiques qui ont une durée 50 à 100 fois plus faible pourront encore être quantifiées Cette interprétation a été suggérée tout récemment par Born et Franck (*Zeit f. Phys.*, *31*, 411, 1925) qui cherchent ainsi à expliquer nos résultats expérimentaux sur les différentes formes des spectres d'absorption.

Lorsque l'activation de la molécule d'acroléine est bien plus grande, supérieure à 114 000 calories ($\lambda < 2500$ Å), ce qui se produit par élévation des électrons à un niveau énergétique supérieur,

les liaisons des atomes ou groupes d'atomes deviendront plus faibles encore et on s'approchera de l'état de dissociation de la molécule. On sait du reste que les rayons ultra-violets de longueur d'onde inférieure à 2500 Å produisent une décomposition des molécules de l'acroléine.

Ces interprétations se trouveront confirmées par l'étude des spectres du phosgène et de la vapeur de soufre.

2° Spectre d'absorption de la vapeur de phosgène $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!>\! CO.$

Nous avons étudié l'absorption des rayons infra-rouges par le phosgène avec Mlle Honnegger et M. Marton, et celle des rayons ultra-violets avec M. Howell.

Dans l'infra-rouge nous obtenons six bandes :

$\lambda =$	4,9	2,73	2,40	1,85	1,45 et	1,11 μ
$\frac{1}{\lambda} =$	2040	3660	4167	5405	6896	9010 cm^{-1}

Dans l'ultra-violet l'absorption est déjà sensible pour une pression de 1 mm. dans un tube de 1 mètre Cette absorption commence d'abord pour l'extrémité ultra-violette. A mesure que la pression augmente l'absorption se produit pour des rayons de plus en plus longs et pour la pression de 680 mm. la limite d'absorption atteint $\lambda = 3042$ Å.

L'étude du spectre d'absorption permet de distinguer deux régions nettement différentes

La première région s'étend entre $\lambda = 3042$ et 2692 Å ; elle est formée d'un grand nombre (plus de 250) de bandes fines, extrêmement nettes, distribuées en séries régulières suivant la loi

$$\frac{1}{\lambda} = 33735 + n(451 - 3\,n) + p.170 + q\ 142$$

où n est égal à 0, 1, 2, 3, ... 8, p varie de -10 à $+9$ et q de -3 à $+4$ Le spectre se compose de neuf groupes de bandes, les têtes de ces groupes s'obtiennent en posant $p = 0$, $q = 0$ et $n = 0$ à 8. Le tableau suivant indique les positions de ces têtes de groupes calculées et observées La figure 5 de la première planche donne une portion de ce spectre entre 2820 et 2767 Å Nous avons tracé au-dessus du spectre en trait plein la période 451 cm^{-1}, et en pointillé les périodes égales à 170 cm^{-1}. Cette figure contient donc un peu plus d'un groupe, correspondant à $n = 4$ et $n = 5$.

	$\frac{1}{\lambda}$ calculé	$\frac{1}{\lambda}$ observé	λ observé
	—	—	—
$n = 0$	33735,1	33735,1	2964,27
1	34183,1	34182,0	2925,52
2	34625,1	34622,8	2888,27
3	35061,1	35058,7	2852,36
4	35491,1	35491,1	2817,61
5	35915,1	35915,3	2784,33
6	36333,1	36334,2	2752,23
7	36745,1	36742,7	2721,63
8	37151,1	37149,3	2691,84

Les bandes de cet ensemble sont très nettes ; on voit un commencement de structure fine avec 3 à 5 raies fines. La figure 6 montre nettement cette structure fine pour la bande 2852

Les mouvements de rotation des molécules de même que les vibrations atomiques sont bien quantifiés. Pour les vibrations on trouve trois fréquences fondamentales qui correspondent aux nombres d'onde $\alpha = 451$, $\beta = 170$ et $\gamma = 142$ cm^{-1} ; ces fréquences représentent en longueurs d'onde les trois bandes infra-rouges fondamentales $\lambda = 22,2$, 58,8 et 70,4 μ. Les positions de ces trois bandes sont comparables aux trois bandes de l'infra-rouge lointain de l'ion $CO_3^{=}$ qui se trouvent pour $\lambda = 14,5$; 28 et 92 μ

L'activation électronique des molécules correspondant à cette première région d'absorption est égale à $33735 \times 2,85 = 96130$ calories. A cette activation électronique peut se surajouter une activation par vibration des atomes qui peut atteindre en nombres d'onde $8\,(451 - 24) + 4\ 170 + 3.142 = 4522$ cm^{-1}, ce qui correspond à $4522 \times 2,85 = 12900$ calories par mol -gr

L'énergie interne des molécules de phosgène ne peut pas être augmentée au delà des limites précédentes, sans provoquer de transformation de sa structure ; cette transformation se manifeste par un changement du spectre d'absorption On trouve, en effet, qu'au delà de $\lambda = 2692$ Å l'aspect du spectre change assez brusquement : les bandes deviennent plus larges, elles sont à bords très flous, on ne voit plus aucune structure fine (voir figure 7 qui donne l'aspect entre 2684 et 2644). On obtient ainsi une série d'environ 50 bandes qui s'étendent jusque vers 2300 , les premières ont une largeur de 1 à 2 Å, mais cette largeur augmente assez rapidement . vers 2600 Å est elle égale à 3 Å (voir figure 8 qui représente le spectre entre 2631 et 2582) ; vers 2500 Å elle est de 5 Å

et au delà on n'aperçoit que de légères ondulations de la courbe d'absorption, de sorte qu'à l'extrémité du spectre ultra-violet l'absorption devient absolument continue.

L'interprétation de ce résultat nouveau est la même que dans le cas de l'acroléine. Lorsque l'énergie interne des molécules de phosgène est augmentée au delà d'une certaine limite, la molécule passe à l'*état de prédissociation* ; les mouvements de vibration des atomes ou groupes d'atomes deviennent très intenses, les électrons qui établissent la liaison entre les atomes sont déplacés sur des orbites plus éloignées, il en résulte un état de relâchement des atomes. On peut écrire la formule de cette molécule prédissociée de la façon suivante :



$$Cl_2 \quad \cdot CO.$$

La molécule persiste dans cet état un temps très court de l'ordre de 10^{-11} secondes. Elle peut soit revenir à l'état normal, soit par suite de chocs avec d'autres molécules se décomposer en Cl_2 et CO.

Cette explication se trouve appuyée par l'étude expérimentale de l'action des rayons ultra-violets sur le phosgène et sur un mélange de chlore et d'oxyde de carbone On sait, en effet (Regener, Weigert, Bredig, Bodenstein, etc) que si l'on éclaire la vapeur de phosgène par des rayons ultra-violets de λ inférieur à 2600 Å, le phosgène est décomposé en $Cl_2 + CO$, par contre, les rayons de 2800 à 3000 Å, quoique étant absorbés, ne produisent pas de décomposition du phosgène. Nous voyons donc que *les molécules amenées à l'état de prédissociation deviennent chimiquement actives*.

3° Spectre d'absorption de la vapeur de thiophosgène $\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}\!\!>CS$

Nous avons étudié avec M. Howell le spectre d'absorption de la vapeur de thiophosgène Cl_2CS, afin d'examiner quelles modifications du spectre, c'est-à-dire des mouvements de vibration des atomes, on obtient, lorsque dans une molécule relativement simple on remplace l'oxygène par le soufre dont la masse atomique est double.

Le spectre d'absorption du thiophosgène présente beaucoup d'analogies avec celui du phosgène, mais il existe aussi un certain nombre de différences entre les deux spectres

L'absorption est pour le thiophosgène environ 20 fois plus

intense que pour le phosgène. A une pression de 0,1 mm sous une épaisseur de 1 mètre, toute l'extrémité ultra-violette jusqu'à 2700 Å est absorbée Lorsqu'on examine le spectre à des pressions croissantes jusqu'à 40 mm., on distingue nettement trois régions différentes ou *trois ensembles* de bandes qui correspondent à trois activations électroniques des molécules.

1re région dans le visible, entre $\lambda = 5711{,}8$ et 3989,5 Å ; dans cette région le spectre se compose d'un très grand nombre de bandes très fines (nous en avons mesuré plus de 500); ces bandes présentent une structure fine, les mouvements de rotation des molécules sont donc quantifiés, les raies de chaque bande se distribuent en suites paraboliques régulières. La position des bandes est très exactement représentée par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = 16808 + n.(911 - 2n) + p.239 + q\ 140,$$

n ayant les valeurs 0, 1, 2, . 9 ; $p = -19$ à $+19$ et q de -3 à $+3$

Le spectre d'absorption de cette région a donc une structure tout à fait semblable à celle du phosgène entre 3042 et 2692 Å. Nous donnons sur la figure 9 une portion du spectre entre 4700 et 4320 Å.

Il est remarquable que l'activation électronique du phosgène $\frac{1}{\lambda} = 33735$ est presque exactement double de celle du thiophosgène $\frac{1}{\lambda} = 16808$. De plus la fréquence α est pour le phosgène égale à 451 et pour le thiophosgène à 911, les fréquences β sont pour le premier 170 et pour le second 239, et enfin les fréquences γ sont les mêmes dans les deux cas 142 et 140 cm^{-1} Il est probable que la fréquence correspondant au nombre d'onde 140 cm^{-1} représente la fréquence de vibration des deux atomes de chlore, les autres fréquences sont relatives aux atomes d'oxygène, de soufre et de carbone.

2e région d'absorption dans l'ultra-violet entre 3280 et 2710 Å. Dans cette région on trouve également un grand nombre de bandes (plus de 400) distribuées en séries régulières suivant la formule .

$$\frac{1}{\lambda} = 30534 + n.390 + p.253 + q\ 140,$$

n est égal à 0, 1, 2, 17, $p = -4$ à $+6$, $q = -2$ à $+3$

Voir figure 10 correspond à la portion entre $\lambda = 3200$ et $\lambda = 3037$.

Ces bandes sont assez fines, mais on ne distingue pas de décomposition en raies fines, la finesse des bandes n'est pas suffisante, les bords sont légèrement effacés On assiste là à un stade intermédiaire entre la structure très fine, telle que dans la 1re région, et la structure avec bandes floues et continues que l'on trouve dans la 3e région. Les mouvements de vibration des atomes sont encore parfaitement quantifiés, mais les mouvements de rotation ne le sont plus. La molécule passe à un premier état de prédissociation

3e région d'absorption dans l'ultra-violet au delà de $\lambda = 2710$ Å. Dans cette région on trouve quelques bandes continues ayant de 2 à 5 Å de largeur qui deviennent de plus en plus floues à mesure que l'on se déplace vers l'ultra-violet Cette région correspond à un état de prédissociation des molécules, qui se produit lorsque l'activation électronique est égale à 105 000 calories par mol.-gr.

Il est encore impossible de comparer ces différentes régions d'absorption avec les réactions chimiques du thiophosgène produites par des rayons de différentes longueurs d'onde, nous savons seulement que sous l'influence des rayons ultra-violets le thiophosgène est facilement décomposé, la molécule de thiophosgène est bien plus labile que celle du phosgène; ce résultat doit être mis en rapport avec une intensité d'absorption 20 fois plus forte pour le thiophosgène que pour le phosgène.

4° Spectre d'absorption de la vapeur de soufre
Analyse de l'état de prédissociation des molécules de soufre

L'analyse du spectre d'absorption de la vapeur de soufre, que nous avons étudié avec M. Teves, nous a permis de préciser davantage les différentes transformations qui peuvent se produire dans les molécules.

La vapeur de soufre à une température inférieure à 250° et une pression inférieure à 10 mm. est formée uniquement d'un mélange de molécules S_8 et S_6. Le spectre d'absorption correspondant est absolument continu et s'étend depuis 2 700 Å jusqu'à l'ultra-violet extrême; l'intensité de l'absorption augmente de plus en plus vers l'ultra-violet.

Au-dessus de 250° apparaissent des molécules S_2, leur proportion augmente très vite, et au delà de 350° on n'a plus que des molécules S_2 La dissociation de ces molécules doubles en atomes de soufre ne commence à se produire qu'au-dessus de 850°. La

présence de molécules S_2 provoque dans le spectre d'absorption l'apparition de bandes et raies très fines, distribuées en plusieurs séries, s'étendant depuis 3700 jusqu'à 2300 Å. Ce spectre de bandes se décompose en quatre régions bien distinctes qui correspondent à quatre états d'activation électroniques différents.

1^re^ région entre 3700 et 2948 Å on trouve neuf *groupes* de bandes distribuées suivant la loi :

$$\frac{1}{\lambda} = 27027 + n.700$$

l'énergie d'activation électronique est égale à $27027 \times 2{,}85 = 76950$ calories p. mol -gr., ces groupes se décomposent en plusieurs séries secondaires et tertiaires avec un intervalle $\beta = 23\ \text{cm}^{-1}$ Chaque bande se décompose en une multitude de raies très fines et très serrées (environ de 0,1 Å). Ces raies se distribuent en plusieurs suites paraboliques. On distingue nettement pour chaque bande trois suites :

$R(m)$. $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + c_1(2m+1) + c_2 m^2$ branche positive, $m \to m+1$;

$P(m)$ $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - c_1(2m-1) + c_2 m^2$ branche négative, $m \to m-1$;

$Q(m)$: $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + c_2 m^2$ branche nulle, $m \to m.$;

où les coefficients c_1 et c_2 ont les valeurs suivantes :

$$c_1 = \frac{h}{8\pi^2.c\,J_1} = 2\ \text{cm}^{-1}, \quad c_2 = \frac{h}{8\pi^2.c}\left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_0}\right) = -0{,}2\ \text{cm}^{-1}$$

les valeurs de m varient de 1 à 35.

La molécule S_2 en absorbant les rayons de cette région spectrale présente donc des mouvements de rotation nettement quantifiés, le moment d'inertie de la molécule normale est égal à

$$J_0 = 12{,}6\ 10^{-40}\ \text{cm}^2.\text{gr}.$$

et celui de la molécule activée

$$J_1 = 13{,}8.10^{-40}$$

donc la distance des atomes de soufre est dans la molécule normale égale à 0,70 Å et dans la molécule activée à 0,73 Å.

2^e^ région : entre 3332,7 et 2794,2 Å on trouve 14 *groupes* de bandes avec un intervalle $\alpha = 397\ \text{cm}^{-1}$; ces bandes sont distribuées suivant la loi

$$\frac{1}{\lambda} = 30006 + n\ 397$$

n étant égal à 1, 2, . . 13, 14 Les figures 11 et 12 représentent une portion de ce spectre, pour $n = 8, 9, 10$ et 11

Chaque groupe se décompose en séries secondaires avec le même intervalle que précédemment, $\beta = 23$ cm^{-1}. Ces différentes bandes sont également très fines, elles se décomposent en suites de raies fines, les formules paraboliques ayant les mêmes coefficients c_1 et c_2 On trouve dans ces deux régions spectrales plus de 5000 raies fines. Nous avons tracé au-dessus de la figure 11 la décomposition des raies de la bandes 2893 en trois suites R, Q, P, avec les nombres de quanta m correspondants.

L'activation électronique des molécules correspondant à cette deuxième région d'absorption est égale à $30006 \times 2{,}85 = 85500$ calories-gr

Il est important de noter que la fréquence de vibration des atomes de soufre, égale en nombres d'onde à 397 cm^{-1}, est très voisine de la fréquence $\alpha = 390$ cm^{-1} que nous avons trouvée dans la même région spectrale pour la molécule de thiophosgène. Ceci porte à croire que dans le thiophosgène cette fréquence correspond aux vibrations des atomes de soufre.

3e région entre 2794,2 et 2592 Å. Le spectre d'absorption de la vapeur de S_2 change d'une façon très brusque pour $\lambda = 2794{,}2$ Å . la structure fine disparaît et on obtient des groupes de bandes étroites *continues*, la largeur de ces bandes varie de 1 à 3 Å, elles sont disposées en séries régulières. Les groupes sont distribués régulièrement avec un intervalle fondamental égal en moyenne à 360 cm^{-1} ; on trouve dans cette région 8 groupes, les têtes de ces groupes sont distribuées suivant la loi

$$\frac{1}{\lambda} = 35\,788{,}4 + n\,360$$

n étant égal à 0, 1, 2, . 7

Chacune de ces séries se compose de 15 à 20 bandes étroites continues La figure 13 représente la portion du spectre sur laquelle on voit en a le passage brusque entre la structure fine et les bandes continues.

L'activation électronique correspondant à cette région est égale à $35\,788{,}4 \times 2{,}85 = 102\,100$ calories par mol -gr La disparition de la structure fine indique que les molécules, dont l'énergie interne est augmentée de la valeur précédente, ne présentent plus de mouvements de rotation quantifiés, ces molécules se trouvent dans un état de prédissociation. Nous voyons de plus que la fré-

quence de vibration des atomes dans ces molécules prédissociées est inférieure à celle des atomes des molécules normales. Ces fréquences sont dans le rapport $\frac{397}{360}$. Or, la fréquence de vibration des atomes est donnée par la relation que nous avons indiquée précédemment

$$\eta.\omega^2 = \varphi''$$

où $\frac{1}{\eta} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ est la masse effective, par conséquent dans le cas présent $\eta = \frac{m}{2}$, m étant la masse de l'atome S ; φ'' est la dérivée seconde de l'énergie potentielle de la molécule. Cette énergie potentielle est de la forme

$$\varphi = \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2} + \frac{c}{r^3} + \dots$$

par conséquent la fréquence de vibration sera égale à

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{r^3}}$$

f étant une certaine fonction de $\frac{1}{r}$ Si l'on s'arrête aux termes en r^{-3} nous déduirons pour le rapport des fréquences de vibrations :

$$\frac{397}{360} = \sqrt{\frac{r_2^3}{r_1^3}} ;$$

où r_1 est la distance entre les atomes de S de la molécule normale et r_2 la distance dans la molécule prédissociée.

On a donc

$$r_2 = 1{,}07 . r_1$$

la distance des atomes de soufre des molécules prédissociées est égale à 1,07 fois celle des atomes dans les molécules normales. Or, dans ces dernières nous avons obtenu à partir du moment d'inertie la distance $r_1 = 0{,}70$ Å, par conséquent lorsque la vapeur de soufre absorbe des rayons de λ inférieur à 2794 Å les atomes se trouvent écartés et leur distance passe de 0,70 à $r_2 = 0{,}75$ Å. Pour produire cet écartement des atomes de S il faut par molécule une énergie égale à $h\nu = 7.10^{-12}$ ergs, rappelons que l'énergie cinétique de translation des molécules d'un gaz à 0° C. est égale à $5.62.10^{-14}$ ergs, par conséquent à la température de 300° pour laquelle nous considérons la vapeur de soufre, les molécules S_2

ont en moyenne une énergie cinétique d'agitation thermique égale à 0,12 10^{-12} ergs.

Les molécules de soufre amenées ainsi à l'état de prédissociation sont chimiquement actives En effet, des recherches récentes de Norrish et Rideal (Soc Londres, déc 1924) ont montré que si l'on éclaire un mélange de vapeur de soufre et d'hydrogène par des rayons ultra-violets de λ inférieur à 2800 Å on obtient de l'hydrogène sulfuré. Nous avons repris avec M. Teves ces expériences et les avons étendues à d'autres réactions chimiques On obtient ainsi une preuve directe, qu'à la transformation du spectre d'absorption se manifestant par la disparition de la quantification des rotations, correspond une sensibilisation chimique des molécules.

4e région entre 2592 et 2475 Å. A partir de $\lambda = 2592$ un nouveau changement brusque se produit dans le spectre d'absorption de la vapeur de S_2 : les bandes étroites disparaissent complètement et on n'observe plus que de larges bandes parfaitement continues ayant une largeur de 10 à 15 Å, elles sont distribuées régulièrement avec un intervalle égal en moyenne à $\Delta \frac{1}{\lambda} = 300$ cm^{-1} On peut ainsi compter six à sept bandes larges successives ; leur distribution correspond à la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = 38580 + n\,300$$

n variant de 0 à 6. La figure 14 représente cette portion du spectre.

L'activation électronique de la molécule est pour cette région égale à $35580 \times 2{,}85 = 110000$ cal p. mol -gr., c'est celle qui correspond à l'énergie d'électrons qui se déplacent dans un champ de 4,77 volt.

Il est intéressant de remarquer que Foote et Mohler ont déterminé le potentiel de résonnance de la vapeur de soufre et ont trouvé 4,78 volts. La méthode des chocs électroniques montre ainsi qu'à la limite de transformation du spectre $\lambda = 2592$ correspond un passage des électrons de la molécule à un niveau énergétique supérieur. Cette activation électronique provoque un relâchement encore plus grand des atomes de soufre, dont les mouvements ne sont plus quantifiés

En résumé nous avons vu, par les exemples précédents, que l'étude du spectre d'absorption d'un corps à l'état de vapeur per-

met de reconnaître toute une série de transformations successives que subissent les molécules.

A l'état normal une molécule est un système stable, dans lequel les mouvements de gravitation des électrons, de vibration des atomes et de rotation de l'ensemble sont quantifiés. Par absorption de radiations appropriées les électrons se trouvent portés sur des orbites plus éloignées ; si cette activation électronique dépasse une certaine limite, les liaisons entre les atomes sont relâchées, la molécule devient chimiquement active, les mouvements de rotation ne sont plus quantifiés, la molécule passe à l'*état de prédissociation.*

Ce n'est que pour une activation électronique encore supérieure que la molécule peut être dissociée ou ionisée.

Résultats généraux

Nous sommes conduits à admettre que cet état de prédissociation des molécules constitue le premier stade qui précède toute réaction chimique. Cet état peut être produit par l'action de radiations de fréquence appropriée. Une molécule amenée à l'état prédissocié peut, soit revenir à l'état primitif après un temps très court, soit en rencontrant d'autres molécules réagir chimiquement, comme cela arrive par exemple pour l'acroléine qui se polymérise en disacryle, pour le phosgène qui se dissocie en $Cl_2 + CO$, pour l'aldéhyde acétique qui, suivant le degré d'activation électronique se polymérise en paraldéhyde ou se dissocie en $CH_4 + CO$, etc.

En l'absence de radiations ce sont les chocs moléculaires, dont l'énergie dépasse une certaine limite, qui provoquent la prédissociation des molécules. La proportion de ces molécules sera dans ce cas très fortement influencée par la température.

Une question importante se pose, c'est de savoir si l'énergie cinétique des chocs moléculaires peut produire les mêmes effets d'activation électronique et d'augmentation des vibrations atomiques à l'intérieur des molécules, que ceux qui sont produits par les radiations Tout un ensemble de données expérimentales permet de donner une réponse affirmative à cette question. Telles sont, par exemple, les observations des bandes d'émission de l'azote, produites par simple élévation de la température au-dessus de 3.000° (expériences de King) ; les effets de catalyse produits par la vapeur de mercure éclairée par des rayons ultra-violets (expériences de Cario et Franck); la disparition du rayonnement

de résonance des vapeurs de mercure et de sodium, produite p
l'addition de gaz étrangers (expériences de WOOD, DUNOYER et su
tout de STUART, *Zeit. f. Phys*, *32*, 262, 1925) Pourtant on d
faire une certaine réserve relativement à l'efficacité des cho
moléculaires ; en effet à égalité d'énergie cinétique la proporti
des chocs moléculaires efficaces varie avec la nature des moléc
les, elle est par exemple 500 fois plus faible pour l'argon que po
l'oxygène, l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, et 60 fois plus fa
ble pour l'azote que pour les trois derniers gaz. Ces différenc
rendent compte de tout un ensemble de faits relatifs aux actio
catalytiques positives et négatives

Ces considérations montrent que le *degré de labilité* d'une mol
cule pourra être exprimé directement par l'énergie nécessai
pour amener cette molécule à l'état prédissocié Par conséque
la détermination de la limite de transition, à partir de laquelle
spectre d'absorption d'une vapeur cesse de présenter une stru
ture fine, présente un intérêt tout particulier

Nous avons déterminé pour toute une série de corps différen
les positions des limites d'apparition de bandes continues, étroi
ou larges. Nous résumons l'ensemble des résultats obtenus da
le tableau suivant, qui contient les longueurs d'onde de ces lin
tes, les nombres d'onde en cm^{-1} et les valeurs de l'énergie
calories rapportées à la molécule-gramme.

Pour la plupart des corps, indiqués dans le tableau, le spect
d'absorption se compose d'une part, d'un ensemble de banc
ayant une structure fine et, d'autre part, d'une ou plusieu
régions de bandes continues étroites ou larges Les limites de tra
sition sont pour certains corps très nettes ; pour d'autres, au co
traire, la transition se fait petit à petit; on obtient dans ces
une région intermédiaire dans laquelle on trouve un mélange
bandes avec structure fine et de bandes continues Ces di
rentes bandes appartiennent à des ensembles différents. En ef
une molécule peut subir une certaine activation électronic
$E'_e - E_e^o$, à laquelle se surajoute une activation de vibration a
mique $E'_v - E_v^o$, de sorte que la position de la bande correspo
dante est :

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{E'_e - E_e^o + E'_v - E_v^o}{h.c}$$

Mais la même molécule peut aussi être activée à un niveau él
tronique supérieur E''_e et en même temps subir une diminut

Molécules	Régions du spectre de bandes avec structure fine $\overline{\lambda}$	Limite d'apparition de bandes étroites continues			Limite d'apparition de bandes larges continues		
		λ	$\frac{1}{\lambda}$	E cal.	λ	$\frac{1}{\lambda}$	E cal
Chlore, Cl_2	5450 à 4800	—	—	—	4800	20833	59280
Soufre, S_2	3700 à 2794,2	2794,2	35788	102100	2592	38580	110000
Cyanogène, $(CN)_2$	2385 à 2200	2200	45455	129500	—	—	—
Hydrogène sulfuré, H_2S	dans l'infrarouge	—	—	—	2600	38462	109600
Oxysulfure de C, COS	dans l'infrarouge	—	—	—	2550	39216	111800
Anhydride sulfureux, SO_2	3887 à 2751 et après 2360	2767	36140	103000	—	—	—
Sulfure de carbone, CS_2	3649 à 2813 et après 2300	2900	34483	98400	—	—	—
Ammoniaque, NH_3	dans l'infrarouge	2243	44583	127000	—	—	—
Méthylamine, $NH_2\ CH_3$	dans l'infrarouge	2484	40258	114600	—	—	—
Aldéhyde acétique, $CH_3\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ H$	dans l'infrarouge	—	—	—	2800	35714	101800
					2350	42553	121300
Acétone, $CH_3\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ CH_3$	dans l'infrarouge	—	—	—	2700	37037	105500
Acroléine, $CH_2{=}CH\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ H$	4130 à 3375	3375	29630	84500	2500	40000	114000
Aldéhyde crotonique, $CH_3\ CH{=}CH\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ H$	3806 à 3117	3250	30770	87800	2750	36364	103500
Cétène, $CH_2{=}C{=}O$	3850 à 3134	3200	31250	89200	2500	40000	114000
Diacétyle, $CH_3\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ CH_3$	4670 à 4395	4395	22753	84700	2800	35714	101800
Glyoxale, $H\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ \underset{\underset{O}{\|}}{C}\ H$	4548 à 3435	3200	31250	89200	2300	43478	124000
Phosgène, $Cl_2\ CO$	3042 à 2692	2692	37147	105700	2300	43478	124000
Thiophosgène, $Cl_2\ CS$	5712 à 3989 et 3280 à 2710	2710	36900	105200	—	—	—
Furfurol, $O\ C_4H_3\ COH$	2727 à 2480	2480	40323	114700	2260	44248	126000
Thiophène, $S\ C_4H_4$	dans l'infrarouge	2550	39216	111800	—	—	—
Pyridine, $N\ C_5H_5$	3002 à 2600	2600	38462	109600	2245	44543	127000
Benzène, C_6H_6	2742 à 2200	2200	45455	129500	2050	48780	139200
Fluorure de benzène	2738 à 2440	2440	40984	116800	—	—	—
Chlorure de benzène	2755 à 2420	2420	41322	117700	2300	43478	124000
Bromure de benzène	2755 à 2470	2470	40486	115300	2410	41494	118300
Toluène, $C_6H_5\ CH_3$	2740 à 2355	2355	42463	121000	2265	44150	126000
p-quinone, $C_6H_4\ O_2$	4966 à 4086	3015	33167	94800	2400	41667	118700
Naphtalène	3200 à 2820	2820	35460	101200	2100	47620	135800

d'énergie de vibration $E''_v < E_v^o$, la bande correspondante sera

$$\frac{1}{\lambda''} = \frac{E''_e - E_e^o - (E_v^o - E_v'')}{h\ c}$$

Cette bande pourra être située du côté rouge par rapport à premiére (on aura $\lambda'' > \lambda'$). Si l'activation électronique E_e'' amèr la molécule à l'état prédissocié, tandis que E_e' ne le produit pa on observera dans une certaine région spectrale des bandes coı tinues au milieu de bandes à structure fine Ceci a par exemp] lieu pour SO_2, CS_2, Cl_2CO et certains dérivés du benzène.

Pour certains corps du tableau précédent on ne trouve pas d bandes à structure fine, ni dans le spectre visible, ni dans l'ultrε violet, c'est le cas de H_2S, COS, NH_3, NH_2CH_3, thiophène, etc. L spectre de ces corps se compose uniquement de bandes continue: Pour ces corps on trouve que c'est le spectre infra-rouge qui s compose de bandes fines ; par conséquent déjà la première act vation électronique provoque un état de prédissociation des mol(cules Tel est, par exemple, le cas de l'aldéhyde acétique qui pré sente à l'état de vapeur une première bande continue vers 2800 (une deuxième au delà de 2350 ; or on trouve que les rayons de 280 Å ne décomposent pas l'aldéhyde, mais ils rendent cette molé cule chimiquement active, en facilitant son oxydabilité ; par contr les rayons de $\lambda = 2300$ dissocient la molécule en méthane et oxyd de carbone , nous avons ici un exemple très net où la mol(cule est d'abord prédissociée et ensuite dissociée.

Il existe enfin toute une série de molécules qui possèdent u spectre d'absorption à structure fine dans l'infra-rouge et qı n'absorbent ni les rayons visibles, ni ceux de l'ultra-violet ordi naire, jusqu'à 1850 Å. Telles sont les molécules simples CH_4, CO CO_2, etc. Le spectre d'absorption de ces molécules se trouve dan l'ultra-violet de Schumann, qui ne peut être photographié que dan le vide ; l'étude de ces spectres n'est pas encore faite.

Les valeurs de l'énergie de prédissociation que nous avon obtenues pour différents corps varient entre 60 000 et 140 000 calo ries Ces valeurs doivent être rapprochées des données su l'énergie nécessaire pour rompre différentes liaisons dans un molécule. L'énergie de liaison entre les différents atomes a ét calculée par J. THOMSEN (*Thermochemistry*, 1908), FAJANS (*Ber Chem. Ges. 53*, 655, 1920), WIBAUT (*Rec. Trav. chim 41*, 441 1922), WEINBERG (*Ber 53*, 1347, 1920), JOB (*C. R.* 1924), VOLMA] (*C. R.*, *178*, 697, 1924 , *180*, 1172, 1925), etc Nous avons repris ce calculs et les avons étendus à toute une série de cas nouveaux

Comme base nous admettons pour la chaleur de vaporisation du carbone la valeur 172 000 calories, proposée par DE FORCRAND (*C. R.*, *178*, 1868, 1924) Pour la chaleur de dissociation de l'hydrogène nous prenons 84 000 calories, pour la dissociation de l'azote 140 000 calories qui résulte des recherches de SMYTH et pour la dissociation de l'oxygène également 140 000 calories, ce dernier nombre ne se présente que l'ordre de grandeur, ainsi que l'a indiqué BRINER (*Journ. de chim. phys.* 1914).

A partir de ces valeurs on calcule les énergies de liaison suivantes :

Energie de liaison . . .	C — H	90 000	calories
» »	(C — C) aliphat.	82 000	»
» »	(C — C) aromat.	121 000	»
» »	C = C	137 000	»
» »	N — H	70 000	»
» »	C — N	51 000	»
» »	(C = O) carbonyl	190 000	»
Dissociation de	H_2	84 000	»
» »	O_2	140 000	»
» »	N_2	140 000	»
» »	Cl_2	86 000	»
» »	Br_2	50 000	»
» »	I_2	41 000	»
Chaleur de vaporisation de	C	172 000	»

Ce sont les énergies de liaison qui interviennent, lorsque par l'action de radiations on cherche à produire la dissociation d'une molécule. Nous voyons que les valeurs de l'énergie de prédissociation déduites de l'étude des spectres d'absorption et contenues dans le tableau précédent sont du même ordre de grandeur que les valeurs des énergies de liaison

D'une façon générale toutes les fois que l'on cherchera à analyser une réaction photochimique, on devra examiner les valeurs des énergies de liaison qui interviennent dans cette réaction, la longueur d'onde obtenue en divisant $2{,}85.10^8$ par l'énergie exprimée en calories gr, correspond à la limite à partir de laquelle les rayons pourront produire la réaction chimique. Ainsi par exemple considérons la dissociation de HCl, de HBr et HI. Les chaleurs de formation *à partir des atomes* sont ;

pour HCl . . $22\,000 + \frac{84\,000}{2} + \frac{86\,000}{2} = 107\,000$ calorie

» HBr . . $8\,400 + \frac{84\,000}{2} + \frac{50\,000}{2} = 75\,400$ »

» HI . . $-6\,000 + \frac{84\,000}{2} + \frac{41\,000}{2} = 56\,500$ »

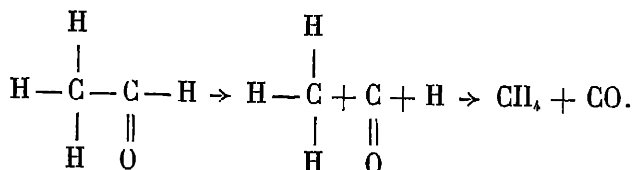
Ces quantités d'énergie correspondent aux longueurs d'ond suivantes

pour HCl $\lambda = 2\,660$ Å
pour HBr $\lambda = 3\,800$ Å
pour HI $\lambda = 5\,040$ Å

Par conséquent seulement des rayons de longueur d'onde inférieure aux limites précédents pourront produire la dissociatior de ces molécules.

Les expériences faites en 1916 par Coehn et Stuckard (*Zeit. f ph Chem*, *91*, 722, 1916) sont bien conformes à ces prévisions théoriques, en effet, on trouve que HCl est décomposé par les rayons ultra-violets de $\lambda < 2\,300$; HBr par les rayons de $\lambda < 3\,000$ et HI par des rayons visibles de $\lambda < 5\,000$.

Un autre exemple nous est fourni par la réaction de dissociation de l'aldéhyde acétique



Pour décomposer cette molécule il faut rompre la liaison entre les deux carbones et celle entre le carbonyle et l'hydrogène. L'énergie de liaison entre les carbones est égale à 82 000 calories, celle entre le carbonyle et l'hydrogène est environ 44 000 calories, donc l'énergie de dissociation de l'aldéhyde est égale à 126 000 calories, ce qui correspond à la longueur d'onde $\lambda = 2\,262$ Å. Cette limite est conforme à celle que donnent les expériences, qui montrent que ce sont les rayons ultra-violets de $\lambda = 2\,300$ Å qui décomposent l'aldéhyde acétique.

Lorsque l'énergie d'une radiation est inférieure à l'énergie de liaison, cette radiation pourra seulement produire un état de prédissociation, la molécule sera sensibilisée et pourra donner lieu à des réactions chimiques.

En somme nous voyons que la transformation progressive du spectre d'absorption d'un corps, depuis l'état de quantification triple jusqu'à l'apparition de bandes larges et continues, est un phénomène absolument général, qui permet de reconnaître et d'analyser une propriété générale appartenant à toutes les molécules.

Une molécule est un système d'atomes essentiellement mobile, qui peut présenter toute une succession d'états à énergie de plus en plus élevée. Ces états d'une molécule constituent les termes de passage entre la position la plus stable, à énergie minimum, qui est la plus inerte, et l'état de dislocation complète.

Toute la chimie se ramène en dernière analyse à la connaissance de ces différents termes de passage et à l'étude des conditions de leur production. Nous pourrons prédire des réactions chimiques, quand nous saurons comment évoluent les molécules.

CHAPITRE VI

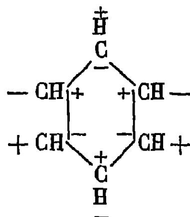
STRUCTURE DES MOLÉCULES DE BENZÈNE ET DE SES DÉRIVÉS

Examinons quelles sont les données que nous avons acquises par l'ensemble des méthodes décrites précédemment sur la structure des molécules de benzène et de ses dérivés

Nous savons maintenant que les molécules de benzène possèdent un certain moment électrique, égal environ à 2.10^{-19}. Dès que l'on introduit dans cette molécule des groupes tels que CH_3, COH, COOH, Cl, Br, NH_2, NO_2 etc., on augmente fortement la polarité électrique. Ce résultat indique que les liaisons entre le noyau benzénique et les groupes précédents sont de nature électrique et que chaque substitution d'un de ces groupes à la place d'un hydrogène est accompagnée d'un déplacement des électrons.

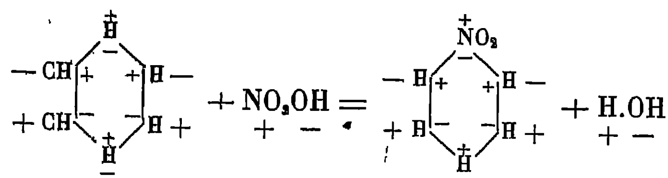
Formule polaire du benzène.

Toute une série d'auteurs modernes (Fry, Vorlænder, Pauli, Stieglitz, etc) ont proposé une formule du benzène avec des polarités électriques, dans laquelle ils attribuent aux six carbones

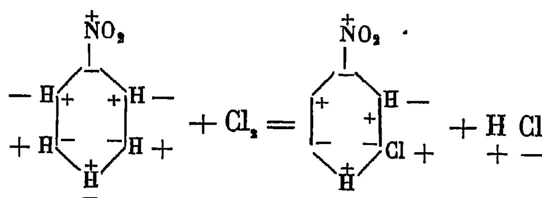


alternativement des charges + et — et aux hydrogènes des charges opposées Cette représentation est certainement trop simpliste et n'est pas suffisante Une molécule de ce genre devrait avoir un moment électrique nul, elle devrait avoir une symétrie tertiaire, plus un plan de symétrie, le degré de symétrie serait donc supérieur à celui exigé par la règle de Shearer et les mesures de Bragg. De plus, on ne conçoit pas du tout la raison qui fait que les atomes d'hydrogène sont tantôt dépourvus d'électrons (H_+) et tantôt en ont deux (H_-).

Cette formule polaire du benzène a été proposée pour rendre compte de la formation des didérivés. Elle permet, en effet, de schématiser assez simplement toute une série de réactions. Ainsi, par exemple, dans le groupe NO_2 l'azote est positif et l'oxygène négatif, par conséquent en nitrant le benzène, le groupe NO_2 se substituera à un H positif, on écrira :

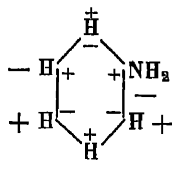


Si maintenant on fait agir le chlore sur le nitrobenzène, comme il se forme de l'acide chlorhydrique, dont la formule polaire est $\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$, le chlore devra remplacer dans le nitrobenzène un hydrogène positif, on écrira donc :

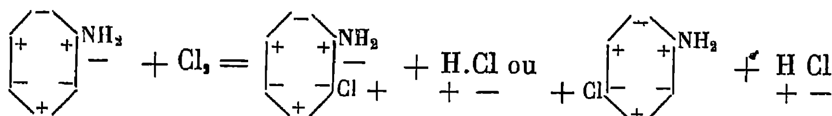


on obtiendra donc le didérivé *méta*, ce que l'expérience vérifie.

Dans le groupe aminé NH_2 l'azote est négatif, par conséquent l'aniline a pour formule polaire :



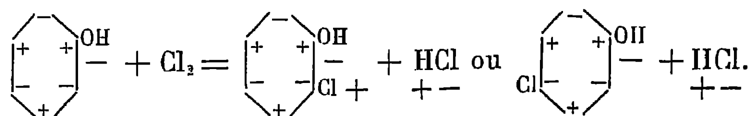
la chloruration de l'aniline devra donc donner un mélange des didérivés *ortho* et *para* :



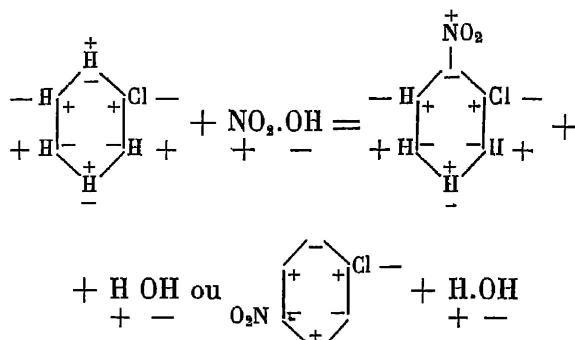
De même par nitration du nitrobenzène on doit obtenir le *méta* dinitrobenzène, puisque le deuxième groupe NO_2 devra être sub-

stitué à un hydrogène positif, et comme le premier occupe déjà la place d'un H_+, le dinitrobenzène sera le dérivé *méta*.

Dans le phénol l'hydroxyle est négatif, par conséquent par chloruration ou bromuration ou nitration du phénol on devra obtenir un mélange *ortho* + *para*, puisque le chlore, le brome ou le groupe NO_2 devront occuper la place d'hydrogène positif.

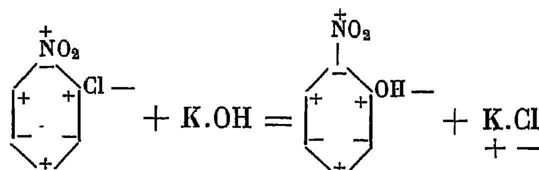


De même si l'on considère le chlorure de benzène on doit attribuer au chlore une polarité négative, la nitration du chlorure de benzène s'écrira donc, d'après les formules polaires :



on aura donc un mélange des didérivés *ortho* + *para*.

On explique de la même façon pourquoi l'*ortho* ou le *para*-chlorure de nitrobenzène réagissent avec la potasse en donnant le nitrophénol, tandis que le *méta*chlorure ne réagit pas avec la potasse ; on a en effet :



dans le *méta*chlorure le chlore est positif, il ne peut donc pas être remplacé par l'hydroxyle négatif.

Ces représentations polaires permettent ainsi de classer très simplement les résultats expérimentaux sur la formation des didérivés et des tridérivés qui ont été réunis dans la règle de Brown et Gibson, et étudiés avec beaucoup de précision par Holleman

Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern., 1 vol., 516 p., Leipzig, 1910).

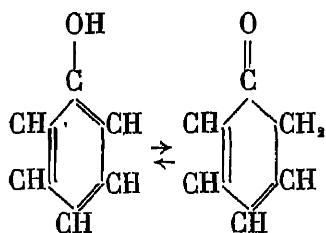
Il est certain que la formule polaire du benzène peut ainsi rendre les services, elle présente un grand nombre d'avantages sur la ormule ordinaire du benzène, qui ne permet pas de prédire l'avance si c'est le dérivé *méta* ou *ortho* ou *para* qui apparaîtra lans une réaction.

Mais cette formule polaire ne peut être considérée que comme ıne représentation schématique qui ne correspond probablement as à une réalité physique. Les réactions de substitution ne se assent certainement pas d'après les schémas précédents ; il se orme d'abord des produits d'addition intermédiaires, qui ont pu tre même isolés dans certains cas ; le produit de substitution éfinitif est le terme final de toute une série de transformations ntermédiaires qui se produisent avec des vitesses différentes et où es transpositions intramoléculaires (tautoméries) jouent un rôle rès important.

L'existence de ces produits d'addition et de ces cas de tautoiérie apparaît très nettement, lorsqu'on examine l'influence de ı nature du solvant, ainsi que celle de la réaction acide ou alcane du milieu. Ces transformations intramoléculaires peuvent tre démontrées par l'étude des spectres d'absorption. Nous avons, ar exemple, montré avec M. Klingstedt, que le spectre d'absortion du phénol, de l'aniline et des diphénols est complètement ifférent dans l'alcool ou l'eau de celui que l'on obtient dans hexane pur De même Ley a montré que l'acidification ou l'alcanisation produit des changements très grands des spectres absorption des phénols et de l'aniline.

De même encore avec M Light nous trouvons que le spectre de paraquinone est très différent dans l'hexane de celui dans l'alol C'est toujours dans l'hexane que l'on obtient le spectre qui rapproche le plus de celui de la vapeur.

Nous sommes ainsi amenés à admettre que la molécule de phénol présente sous deux formes tautomères :



et de plus qu'elle forme des composés d'addition soit avec l'eau, soit avec l'alcool. C'est seulement par l'étude de ces différentes réactions et transformations intramoléculaires que l'on arrivera à analyser et prévoir le mécanisme des réactions chimiques de substitution des différents groupes à la place des hydrogènes.

La formule polaire du benzène fait prévoir que les didérivés *ortho* et *para* apparaissent en même temps Mais on ne comprend pas pourquoi c'est le dérivé *para* qui apparaît en quantité beaucoup plus grande que le dérivé *ortho*.

En somme, nous ne pensons pas que l'on puisse, par des considérations générales et purement théoriques, dans lesquelles on imagine une distribution déterminée des électrons, arriver à approfondir la connaissance sur la structure de la molécule de benzène. Il faut avant tout s'appuyer sur des données expérimentales, il faut par toutes les méthodes physiques étudier d'une façon aussi précise que possible le benzène et ses dérivés les plus simples, ce n'est qu'ainsi que l'on pourra réellement avancer dans cette question si importante. Les formules polaires, les représentations électroniques des valences sont encore trop vagues ; nous devons suivre une marche différente, si nous voulons établir une théorie du benzène qui n'ait pas ce caractère d'arbitraire que présentent toutes les théories actuelles

L'étude du spectre d'absorption de la vapeur de benzène, des spectres de fluorescence et de luminescence, l'étude des effets produits par un flux d'électrons, l'analyse de la structure des cristaux à l'aide des rayons X, toutes ces méthodes apportent un ensemble de données que l'on doit coordonner et prendre comme base pour une théorie sur la structure du benzène Nous allons brièvement indiquer les résultats obtenus

Spectre d'absorption du benzène.

Le spectre d'absorption de la vapeur de benzène a été étudié par différents auteurs. En 1922, nous avons publié une étude d'ensemble (*Journ de Phys* et *le Radium*, *3*, 181, 1922) dans laquelle nous avons indiqué les formules de distribution des bandes et des raies d'absorption.

Nous avons repris cette étude en 1924 avec un nouveau spectrographe en quartz de très grande dispersion (système Littrow, distance entre la fente et la plaque égale à 360 cm) (1) Les nouvel-

(1) Je tiens à remercier ici la *Fondation pour les recherches scientifiques a l'Université de Zurich* qui a fait don de ce bel instrument au laboratoire de chimie physique de l'Université de Zurich.

les mesures sont bien plus précises, le nombre de bandes mesurées dépasse 450 et dans bien des cas la structure fine des bandes a été mieux analysée. Nous sommes arrivé ainsi à systématiser d'une façon assez complète l'ensemble des bandes d'absorption.

On peut distinguer trois états d'activation électronique de la molécule de benzène, ce sont (λ vac Å internat.) :

$E'_e - E_e^0$: $\lambda = 2\,667{,}85$; $\frac{1}{\lambda} = 37\,483{,}5$ cm^{-1}, 4,6 volts ; **106 130** cal. p gr.-mol.

$E''_e - E_e^0$: $\lambda = 2\,589{,}84$; $\frac{1}{\lambda} = 38\,612{,}4$ cm^{-1} ; 4,77 volts, **110 040** cal. p. gr.-mol.

$E'''_e - E_e^0$: $\lambda = 2\,068$; $\frac{1}{\lambda} = 48\,356$ cm^{-1}, 5,97 volts ; **137 800** cal. p. gr.-mol.

L'intensité de l'absorption dans le deuxième état d'activation électronique E''_e est en moyenne dix fois supérieure à celle du premier état E'_e et l'intensité dans le troisième état E'''_e est vingt à trente fois plus forte que dans le deuxième Cette intensité est mesurée par la valeur du coefficient d'absorption moléculaire ε (défini par la relation $J = J_0\, 10^{-\varepsilon\, c\, d}$)

Première région : La distribution des têtes de bandes qui correspondent au premier état d'activation électronique est donnée par la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = 37\,483{,}5 + n.924 - p.164{,}5 + q.121.$$

où $n = 0, 1, 2, 3, 4$, $p = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, -1, -2$ et -3, $q = -3$ à $+3$.

Les bandes de ces séries sont à bords très nets, beaucoup présentent une structure fine et on peut mesurer jusqu'à 10 ou 12 raies fines pour chaque bande. On voit sur la figure 17 la structure fine de la première bande de cet ensemble ($\lambda = 2\,667{,}85$). La plupart des bandes présentent un dédoublement très franc du sommet, la bande étant dégradée du côté visible Ce dédoublement provient de la distribution des raies d'après trois suites paraboliques, le bord du côté ultra-violet correspond à la *tête* de la bande et l'accumulation de raies intenses située à une distance environ de 0,5 Å vers le visible correspond à l'*origine* de la bande. La distance entre l'origine et la tête est en moyenne égale en $\frac{1}{\lambda}$ à

6 cm^{-1} ; nous avons vu précédemment que cette distance es égale à

$$\frac{c_1 c_0}{c_0 - c_1}, \quad \text{où} \quad c_0 = \frac{h}{8\pi^2 c J_0} = \frac{27,7}{i_0} \quad \text{et} \quad c_1 = \frac{27,7}{i'}.$$

On en déduit :

$$\frac{27,7}{i' - i_0} = 6, \text{ par conséquent } i' = i_0 + 4,6.$$

La molécule de benzène normale ayant un certain moment d'inertie $J_0 = i_0.10^{-40}$, celui de la molécule activée aura un moment supérieur, égal en moyenne à $J' = J_0 + 4,6.10^{-40}$.

Le moment d'inertie de la molécule augmente donc assez fortement, lorsqu'elle est activée sous l'influence des rayons ultra-violets.

La valeur même du moment d'inertie de la molécule ne peut être déterminée qu'assez approximativement, les raies sont distribuées suivant les paraboles $R(m)$, $P(m)$, $Q(m)$, mais comme on ne sait pas quelles sont exactement les valeurs de m qui correspondent aux raies mesurées, on ne peut pas calculer exactement les valeurs du coefficient c_1 Si on admet que, pour les raies qui se trouvent près de l'origine de la bande, m ne dépasse pas 10, on trouve à partir de la distribution des raies que le moment d'inertie de la molécule normale est égal environ à 30.10^{-40}, celui de la molécule activée sera donc égal à $34,6.10^{-40}$ gr -cm^2.

La *deuxième région* du spectre comprend un grand nombre de bandes également très nettes avec une structure fine ; les têtes de bandes sont distribuées d'après la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = 38612,4 + n\,921,7 - p.162 + q\,121.$$

Cet ensemble de bandes correspond au deuxième état d'activation électronique de la molécule ; les valeurs de n varient de 0 à 7, p de -3 à $+7$ et q de -3 à $+3$ Sur les figures 15 et 16 se trouvent des portions de ce spectre ; 15 à la pression de 1 mm., 16 à 3 mm. ($d = 100$ cm.).

Les fréquences α et β qui représentent les vibrations des différents atomes ou groupes d'atomes dans la molécule sont un peu différentes dans les deux régions du spectre.

Les bandes qui correspondent dans chaque série aux valeurs positives de p sont bien plus intenses que celles qui correspondent aux valeurs négatives, de plus, nous trouvons que les valeurs positives de p atteignent $+7$, tandis que les valeurs négatives ne dépassent pas -3.

Ce résultat est intéressant, puisqu'il a une signification physique. Nous pouvons nous représenter le mode de production d'une bande d'absorption de la façon suivante :

Une molécule normale de benzène possède une certaine énergie interne E_0 qui est la somme de l'énergie électronique E_e^0, de l'énergie de vibration $E_v^0 = [n_0\, 921,7 + p_0.162 + q_0.121].hc$ et de l'énergie de rotation E_r^0. Dans la molécule activée l'énergie électronique devient E''_e, l'énergie de vibration

$$E'_v = [n_1.921,7 + p_1.162 + q_1.121].hc$$

et l'énergie de rotation E'_r. La position des têtes de bandes est déterminée par la différence $(E''_e - E_e^0) + (E'_v - E_v^0)$. On a donc $n = n_1 - n_0$ et $p = p_0 - p_1$ et $q = q_1 - q_0$ Le résultat expérimental montre que n_1 est supérieur à n_0, il se produit une augmentation de l'état de vibration des atomes qui vibrent avec la fréquence 921,7 ; en même temps pour le plus grand nombre de molécules les vibrations de fréquences 162 et 121 ne changent pas, pour un nombre un peu inférieur de molécules, l'état de vibration de fréquence 162 *diminue*, et ce n'est que pour un nombre très faible de molécules que les vibrations de fréquence 162 augmentent. Nous admettons que dans la molécule de benzène la fréquence 921,7 correspond aux groupes d'atomes de masse la plus faible, par exemple aux groupes CH, la fréquence 162 correspond à la vibration de groupes tels que C_2H_2 ou C_3H_3; nous voyons donc que ces différentes vibrations sont liées entre elles, puisque lorsque la première augmente, la seconde diminue. Il se produit dans la molécule une sorte de compensation des différents états de vibration, qui apparaissent ainsi comme imbriqués les uns avec les autres. Ce n'est là qu'une première hypothèse, mais elle rend compte de tout un ensemble de faits et elle permet d'interpréter les variations des différentes fréquences fondamentales α, β, γ que l'on observe lorsqu'on étudie les dérivés monosubstitués du benzène.

Nous avons ainsi trouvé les valeurs suivantes pour trois monodérivés :

Benzène	$\alpha = 921,7$,	$\beta = 162$,	$\gamma = 121$
Toluène	932,5	263,6	180
C_6H_5F	922	187	65
C_6H_5Cl	963,7	443	60

Troisième région spectrale Au troisième état d'activation électronique E'''_e correspond un ensemble de bandes situées dans l'ul-

tra-violet extrême au delà de $\lambda = 2068$ Å ; ces bandes sont t[illegible]
intenses ; elles apparaissent pour une pression de C_6H_6 de l'ord[illegible]
de 0,01 mm. sous une épaisseur de 1 mètre. Ces bandes se disti[illegible]
guent nettement de celles des deux premiers ensembles : ell[illegible]
sont floues, à bords effacés et continus. La molécule se trouve da[illegible]
un état de *prédissociation* La limite de cette région spectra[illegible]
coïncide exactement avec le potentiel de résonnance qui a é[illegible]
obtenu par Boucher (*Phys Rev*, *19*, 189, 1922) ; des électrons [illegible]
vitesse correspondant à 6,0 volts ($\lambda = 2057$ Å) présentent d[illegible]
chocs non élastiques avec les molécules de la vapeur de benzène[illegible]

Cette apparition de bandes floues sans structure fine s'observ[illegible]
aussi pour les monodérivés du benzène que nous avons étudié[illegible]
Pour le toluène elle se produit vers $\lambda = 2050$ Å et le potentiel d[illegible]
résonnance est, d'après Boucher, égal à 6,2 volts. Pour le fluorur[illegible]
de benzène, les molécules passent à l'état de prédissociation pou[illegible]
$\lambda = 2440$, pour le chlorure de benzène pour $\lambda = 2420$. Nous n[illegible]
savons pas encore si ces limites correspondent à des changement[illegible]
des propriétés chimiques de ces molécules, par analogie avec l[illegible]
soufre et le phosgène nous pensons que la molécule devient à c[illegible]
moment chimiquement active.

Spectres d'absorption du fluorure et du chlorure de benzène. Existence des isotopes du chlorure.

Les spectres d'absorption des vapeurs de C_6H_5F et C_6H_5Cl sont comparables à celui de la vapeur de benzène, ils sont formés aussi de trois ensembles de bandes. Chaque ensemble se décompose en plusieurs groupes distribués d'une façon régulière dans le spectre. Les bandes des deux premiers ensembles sont très fines, elles présentent souvent une structure fine, sont dégradées vers le rouge. La structure fine permet de calculer d'une façon approchée la valeur du moment d'inertie

La distribution des têtes de bandes est donnée pour le fluorure de benzène par la formule

$$\frac{1}{\lambda} = 38250 + n.922 - p\,187 + q.65$$

et pour le chlorure de benzène par :

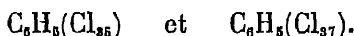
$$\frac{1}{\lambda} = 37066{,}7 + n.963{,}7 - p\,443 + q\,60$$

Nous donnons sur la planche III (fig. 18) une portion du spectre

d'absorption de la vapeur de C_6H_5F, le spectre complet est environ dix fois plus long. On voit nettement la structure fine de certaines bandes Sur la figure 19 nous donnons une portion du spectre de vapeur de C_6H_5Cl ; on voit sur cette figure également, pour certaines bandes, une décomposition en raies fines rapprochées ; ainsi, par exemple, pour la bande 2664,67 où nous avons marqué les raies isolées par des petits traits.

Lorsqu'on examine le spectre du chlorure de benzène avec une forte dispersion et que l'on se place dans les conditions de maximum de netteté, on voit que les différentes raies ne sont pas simples, mais qu'elles se dédoublent en deux raies très rapprochées, dont la distance est inférieure à 0,1 Å. C'est ce dédoublement qui donne l'aspect général du spectre d'absorption de la vapeur de chlorure de benzène où les raies ne paraissent pas aussi fines que dans le cas du benzène et du fluorure de benzène.

Ce dédoublement des raies d'absorption du chlorure de benzène provient certainement de l'existence des deux isotopes du chlore Cl_{35} et Cl_{37} Nous avons ainsi la preuve de l'existence de deux chlorures de benzène :



$$C_6H_5(Cl_{35}) \quad \text{et} \quad C_6H_5(Cl_{37}).$$

Nous donnons sur la figure 20 un agrandissement d'une petite portion du spectre, c'est la région A de la figure 19 qui est ici agrandie ; on voit les raies d'absorption dédoublées. Ce dédoublement des raies n'est pas le même dans tout le spectre. Il est le plus étroit pour les premiers groupes de bandes ($n = 1$ et 2), pour les groupes suivants il augmente, de sorte que les raies prennent l'aspect plus large.

La valeur de ce dédoublement correspond bien à celle que l'on doit s'attendre à obtenir d'après la théorie de vibrations des atomes dans les isotopes

Considérons la molécule C_6H_5Cl et supposons que l'atome Cl vibre avec une fréquence ω par rapport au reste C_6H_5 La fréquence de vibration sera donnée par la formule .

$$\eta . \omega^2 = \varphi''$$

à φ'' est la dérivée seconde de l'énergie potentielle et η est la masse effective

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{(Cl)} + \frac{1}{(C_6H_5)}$$

les fréquences ω' et ω'' qui correspondent aux deux isotopes de

chlore différeront entre elles ; si on admet que φ'' est le mê dans les deux cas, on aura pour la différence relative

$$\frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{35} - \frac{1}{37}\right) = \frac{1}{1295}.$$

On devra donc avoir $\Delta \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \frac{1}{1295}$.

La fréquence de vibration dans la molécule normale est égal un multiple entier n_0 de la fréquence fondamentale α' pour l'i tope Cl_{35} et α'' pour Cl_{37}, où $\alpha'' - \alpha' = \frac{\alpha'}{1295}$.

Pour la molécule activée la fréquence de vibration sera un m tiple n' des mêmes grandeurs α' et α''

La position d'une bande sera pour les deux isotopes

$$\frac{1}{\lambda'} = A + (n' - n_0)\alpha' \quad \text{et} \quad \frac{1}{\lambda''} = A + (n' - n_0)\alpha''$$

et la différence en nombres d'onde sera égale à

$$\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'} = (n' - n_0)(\alpha'' - \alpha') = (n' - n_0)\frac{\alpha'}{1295}.$$

Dans le chlorure de benzène nous trouvons $\alpha = 963{,}7$ cm Pour le groupe considéré on a $(n' - n_0) = 2$, donc on devr avoir

$$\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'} = \frac{2\,963{,}7}{1295} = 1{,}48 \text{ cm}^{-1}.$$

Les mesures des dédoublements des raies que nous avons fait donnent en moyenne 1,4 cm^{-1}, la concordance est très bonne.

On a donc ainsi la preuve de l'existence de deux isotopes chlorure de benzène

Fluorescence et luminescence de la vapeur de benzène.

La vapeur de benzène éclairée par des rayons ultra-violet dont la longueur d'onde correspond à la deuxième région d'a sorption, émet un spectre de fluorescence. De même sous l'action décharges électriques de haute fréquence, la vapeur de benzèr émet un spectre de luminescence, étudié avec soin par Stewar Marsh et Mc Vicker (*Chem. Soc.*, *123*, 642, 1923 ; 817, 1923, *12* 1924 *Phil. Mag* *49*, 971 et 1206, 1925). Aussi bien le spectre d fluorescence que celui de luminescence se composent de 6 7 groupes de bandes distribués entre 3121 et 2667 Å ; l'intervall

entre ces groupes est en moyenne égal à 990 cm^{-1}. Chaque groupe se décompose en deux séries de bandes étroites, l'une plus intense que l'autre, avec un intervalle constant égal à 164,5 cm^{-1}, qui est par conséquent égal à la fréquence de vibration β obtenue dans le spectre d'absorption

La production de ces spectres de fluorescence et de luminescence s'explique assez simplement. Nous avons montré dans un chapitre précédent que le benzène possède un spectre d'absorption des rayons infra-rouges depuis $\lambda = 13{,}0\ \mu$ jusqu'à $1{,}44\ \mu$, donc entre $\frac{1}{\lambda} = 770$ et $6\,910\ cm^{-1}$. Les 13 bandes sont distribuées suivant la formule

$$\frac{1}{\lambda_r} = n\ 922 - p.162$$

qui contient les mêmes fréquences de vibration σ et β que le spectre ultra-violet.

Les molécules de benzène excitées soit par des rayons ultra-violets de $\lambda_1 < 2\,589{,}8$ Å, soit par des décharges de haute fréquence, sont amenées à l'état électronique E''_e et de là retombent sur l'un des états de vibration qui correspondent aux rayons infra-rouges. On obtiendra ainsi l'émission d'une série de bandes, dont les nombres d'onde seront égaux à $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}$. Le spectre de fluorescence sera par conséquent formé d'une série de bandes situées entre

$$\frac{1}{\lambda} = 38\,612{,}4 - 770 = 37\,942\ cm^{-1} \quad , \quad \lambda = 2\,635\ \text{Å}$$

et $$\frac{1}{\lambda} = 38\,612{,}4 - 6\,940 = 31\,672 \quad , \quad \lambda = 3\,157$$

Les limites observées (2 667 à 3 121 Å) sont bien comprises dans cet intervalle.

Modèle de la molécule de benzène

L'étude de la structure du benzène et de ses dérivés, faite à l'aide des rayons X par Bragg a montré, ainsi que nous l'avons indiqué, que la molécule de benzène ne peut pas avoir de symétrie ternaire, son degré de symétrie est égal probablement à 4. De plus les monodérivés du benzène ont une symétrie inférieure à celle du benzène et enfin le noyau benzénique doit être considéré comme mobile, puisque l'angle β du parallélépipède élémentaire varie suivant les composés

Le modèle proposé par BRAGG, et que nous avons reproduit plus haut, représente une molécule très allongée dont la forme géométrique ne correspond pas à un état d'équilibre. Il nous semble que l'on pourrait remplacer ce modèle par un autre modèle spacial qui satisfait aux conditions de symétrie requises et de plus représente un état d'équilibre stable C'est la forme d'un *octaèdre déformé* représenté sur la figure suivante

Si on se pose comme condition que les arêtes tracées sur la figure 13 sont égales entre elles et que de plus tous les angles entre ces arêtes, prises deux à deux, sont égaux entre eux, il n'existe qu'une seule position d'équilibre d'un système de six points ; elle correspond à un angle de 81°47′ (1). Les carbones 2, 3, 5, 6 forment un quadrilatère gauche et la distance entre les carbones 1 et 4 est supérieure à celle entre les autres carbones.

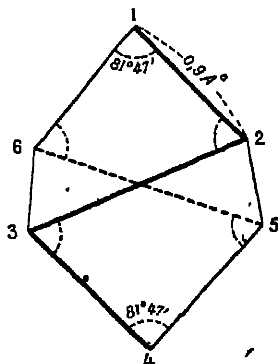


Fig 13.

D'après ce modèle spacial, comme aussi d'après le modèle de BRAGG, il existerait dans le benzène deux sortes de carbones, les carbones α (1 et 4) et les carbones β (2, 3, 5, 6) ; un monodérivé correspondrait toujours à une liaison soit avec le carbone 1, soit avec le carbone 4. Ceci est en contradiction avec le principe d'équivalence des six hydrogènes du benzène, énoncé par KEKULÉ, et il semblerait que l'on pourrait obtenir des isomères de monodérivés, en formant, par exemple, d'abord un dérivé ortho (1, 2), puis en éliminant le groupe substitué en (1). Nous croyons qu'il n'y a là aucune difficulté, étant donné la mobilité du système, d'après laquelle dès que l'on introduit un groupe en 1 les distances et les angles sont modifiés, de sorte qu'après avoir parcouru un cycle par l'intermédiaire d'un didérivé, on reviendra de nouveau à un monosubstitué de même forme. On doit du reste remarquer que, d'une façon générale, les méthodes employées jusqu ici pour comparer les différents isomères n'ont pas encore été poussées jusqu'à une précision suffisante. Il faudrait, par exemple, être sûr des points de fusion et d'ébullition à $\frac{1}{100}$ de degré près, et de même pour les autres constantes physiques. La purification des corps doit

(1) Je remercie M le prof. R. FUETER qui m'a indiqué la méthode de calcul de la figure de stabilité correspondant aux conditions précédentes.

être faite avec un soin tout spécial Ce travail important a été entrepris par TIMMERMANS

Si l'on considère le modèle précédent, on peut calculer la grandeur de la molécule à partir de la valeur du moment d'inertie $J_0 = 30\ 10^{-40}$ que nous avons déduite de l'étude du spectre d'absorption. Nous obtenons ainsi pour la distance entre deux atomes de carbone voisins 0,9 Å. Cette distance est, on le voit, inférieure à celle qui sépare deux carbones dans le diamant (1,54) ou dans le graphite (1,45 Å).

Ce résultat est conforme à tout un ensemble de données que nous possédons actuellement et dont nous avons cité plusieurs exemples dans le cours de cet exposé. *La distance entre les atomes dans une molécule est toujours inférieure à celle des mêmes atomes dans un cristal.*

D'après le modèle de la molécule de benzène que nous proposons les dérivés *para* doivent présenter une différence très marquée en comparaison avec les didérivés *ortho* et *méta*. L'étude du spectre d'absorption des trois isomères d'un grand nombre de didérivés différents (xylènes, diphénols, crésols, toluidines, diamines, diacides, acides aldéhydes, etc.) que nous avons faite avec MM. KLINGSTEDT et CASTILLE a montré que toujours le dérivé *para* se sépare fortement des dérivés *ortho* et *méta* · on trouve toujours pour le dérivé *para* le plus grand nombre de bandes ; elles sont très étroites ; dans la vapeur elles présentent une structure fine, ces bandes se trouvent déplacées vers le rouge et elles sont plus intenses. On peut souvent, par le seul examen d'un spectre d'absorption, reconnaître si on a un dérivé *para* ou l'un des deux autres (KLINGSTEDT « Abs. ultra-violette des mono- et didérivés du benzène » *Académie d'Åbo*, 1924).

Cette place à part qu'occupent les didérivés *para* se retrouve également pour la chaleur de substitution. Ainsi, par exemple (GARNER et ABERNETHY, *Proc Roy. Soc* , *99*, 213, 1921), la chaleur de nitration du toluène correspondant à l'introduction d'un groupe NO_2 est en position :

Ortho	25 300	calories
Méta	29 400	»
Para	33 700	»

La discussion complète de la structure des trois isomères ne pourra être faite qu'après l'étude des spectres d'absorption de ces corps à l'état de vapeur Les premiers résultats, que nous avons obtenus, montrent que le spectre de vapeur du paraxylène a une

structure absolument analogue à celle du toluène, tandis que l'*ortho* et le *méta* ont des spectres dont la structure est d'un type complètement différent.

Molécule de naphtalène.

Un dernier exemple qui complète l'étude que nous avons faite sur la molécule de benzène est relatif à la molécule de naphtalène ; nous avons étudié l'absorption des solutions de naphtalène avec M STEINER (*C. R.*, *175*, 421, 1922, et *Bulletin Soc Chim. Biol.*, 1924), et de la vapeur de naphtalène avec M DE LASZLO (*Proc. Roy. Soc.*, *105*, 662, 1924). On trouve pour le naphtalène, dans l'infra-rouge, 14 bandes entre 3,25 et 9,81 μ, mesurées par STANG (*Physic. Rev.*, 547, 1917).

Dans le visible RUSSEL et LAPRAIK (*Soc* , 168, 1881) ont obtenu 3 bandes entre 7140 et 6060 Å. Dans l'ultra-violet on trouve trois régions d'absorption : la première entre 3192,6 et 2818,4 Å formée d'un grand nombre de bandes fines (plus de 400 ont été mesurées) ; la distribution des têtes de bandes est donnée par la formule .

$$\frac{1}{\lambda} = 32455{,}4 + n\,474{,}4 + p\,203{,}4 + q.62{,}6$$

n ayant les valeurs de -2 à $+3$, p de -4 à $+4$ et q de -6 à $+2$.

Beaucoup de ces bandes ont une structure fine très régulière (V *Proc Roy Soc* , 105, 662, 1924).

La deuxième région commence pour 2818,4 Å, les bandes deviennent brusquement continues et floues, toute structure fine disparaît et les bandes s'élargissent de plus en plus vers l'ultra-violet. La molécule est donc dans un état de prédissociation. Ce changement se produit pour une augmentation de l'énergie interne de 101 000 calories par mol.-gr

La troisième région d'absorption se trouve dans l'ultra-violet extrême au delà de $\lambda = 2000$ Å, cette absorption est très forte, on n'obtient là que des bandes larges et continues.

Il existe donc cinq états électroniques différents de la molécule de naphtalène

E_e^0	$\frac{1}{\lambda}$	entre	1 020	et	3 080 cm^{-1}
E'_e			14 000		16 500
E''_e			31 000		34 500
E'''_e			34 500		40 000
E_e^{IV}			45 500		

La distribution des bandes infra-rouges correspond très exactement à la combinaison des mêmes fréquences de vibration atomiques 474 et 203 cm^{-1} que celles qui se trouvent dans le spectre ultra-violet

On trouve, en effet, les positions suivantes des bandes calculées par la formule $\frac{1}{\lambda} = n.474 + p.203$

n	1	2	—	1	3		2	2	3	4	2	5	3	6
p	3	1	—	4	0		3	4	2	0	5	0	5	1
λ *calculé.*	9,97	8,69	—	8,28	7,03	—	6,42	5,68	5,47	5,27	5,10	4,22	4,11	3,28 μ
λ *observé*	9,81	8,78	7,84	8,18	7,19	6,75	6,31	5,80	5,5	5,27	5,15	4,22	4,11	3,25 μ

Le naphtalène éclairé par des rayons ultra-violets émet un spectre de *fluorescence* mesuré par Dickson (*Z. Wiss. Phot.*, *10*, 166, 1912) Ce spectre est formé de deux séries de bandes entre $\lambda = 3654$ et 3000 ; il y a en tout 14 bandes

Sous l'action des rayons cathodiques le naphtalène présente un spectre de *luminescence* formé également de deux groupes de bandes, les unes étroites (9 bandes) entre 6 485 et 5 425, les autres larges et floues (3 bandes) entre 4750 et 4 080 , ce spectre a été étudié par Fischer (*Zeit. f. Wiss. Phot.*, 315, 1908).

La position et la structure de ces spectres de fluorescence et de cathodoluminescence correspondent exactement aux passages de la molécule de naphtalène activée d'un niveau à un autre. Nous trouvons, en effet, les résultats suivants :

Passage de	E'''_e à E_e^0	Fluorescence bandes larges
»	E''_e à E_e^0	Fluorescence bandes étroites
»	E'''_e à E'_e	Luminescence bandes larges
»	E''_e à E'_e	Luminescence bandes étroites

On voit ainsi que tous les faits relatifs aux différentes régions d'absorption, de fluorescence et de luminescence se coordonnent entre eux d'une façon très harmonieuse.

Il existe donc dans la molécule de naphtalène trois fréquences de vibrations caractéristiques qui correspondent aux nombres d'onde $\alpha = 474,4$; $\beta = 203,4$; $\gamma = 62,6$ cm^{-1}. Ces trois fréquences doivent être juxtaposées à côté de celles du benzène 921,7, 162 et 121 cm^{-1}.

En ce qui concerne le moment d'inertie de la molécule, le dédoublement des bandes infra-rouges permet de calculer son ordre de grandeur, on trouve $J_0 = 96\ 10^{-40}$. A partir de cette valeur, en imaginant un modèle formé de la juxtaposition de deux benzènes, ainsi que l'indique la figure 14, on calcule la distance entre deux atomes de carbone, et on trouve presque 1 Å, c'est-à-dire la même valeur que celle que nous avons trouvée dans le cas du benzène

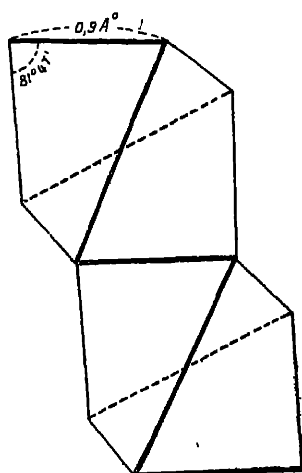


Fig 14

L'étude de toute une série de monodérivés du naphtalène (CH_3, OH, NH_2, CN, COOH, Cl, Br, etc), correspondant aux positions α ou β, faite par M. H. de Laszlo (*C. R.*, *180*, 203, 1925) a montré qu'il existe une différence très nette entre les deux isomères. Le dérivé β a un spectre d'absorption de même structure que celui du naphtalène, le dérivé α en diffère beaucoup

En résumé, nous voyons que l'étude des spectres d'absorption infra-rouges et ultra-violets nous apporte tout un ensemble de données précises sur la structure des molécules et sur les mouvements qui peuvent se produire à l'intérieur des molécules. Dans le cas du benzène et de ses dérivés ces études nous ont amené à construire un modèle spacial qui correspond à un état d'équilibre, autour duquel peuvent se produire les mouvements de vibration des atomes Ce modèle n'est qu'un premier essai, de nouvelles recherches permettront de le préciser encore.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons passé en revue dans cette étude les différentes faces du problème de la structure des molécules. Nous avons essayé de montrer quel a été le développement logique des idées qui ont guidé les chercheurs ; nous avons vu comment, par la juxtaposition de méthodes appartenant à des domaines différents de la physique, on arrivait à un contrôle mutuel des résultats, et comment on aboutit à une théorie générale de la statique et de la dynamique des molécules.

Cet ensemble de recherches nous montre qu'une molécule correspond à un état de stabilité d'un certain nombre d'atomes ; ces atomes sont ionisés, ils s'attirent par des forces électrostatiques, conformément à la loi de Coulomb ; une force de répulsion, qui est inversement proportionnelle à une puissance élevée $\left(\frac{1}{r^{10}}\text{ pour les alcalis, }\frac{1}{r^{15}}\text{ pour les gaz rares}\right)$ de la distance, empêche les atomes de s'accoler complètement ; le champ électrique de chaque ion produit une polarisation électrique des ions environnants, la déformabilité étant une grandeur caractéristique pour chaque ion On a ainsi, pour un ensemble d'atomes qui forment une molécule, un système de forces, et on peut calculer dans les cas simples l'expression de l'énergie potentielle φ La molécule correspond au minimum de cette énergie Autour de cette position d'équilibre peuvent se produire des vibrations atomiques, dont les fréquences se calculent d'après une relation générale $\eta.\omega^2 = \varphi''$, où η se calcule à partir des masses des atomes qui se trouvent dans la molécule Ces fréquences de vibration se manifestent par un certain nombre de bandes d'absorption de l'infrarouge moyen.

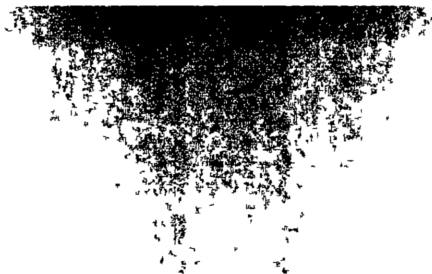
Une deuxième notion générale, qui découle directement des recherches expérimentales, est l'existence pour une molécule d'une série d'états électroniques différents ; la molécule peut présenter plusieurs états d'activation qui correspondent à une augmentation plus ou moins forte de l'énergie interne. Ces états électroniques peuvent être mesurés directement par la méthode des chocs électroniques

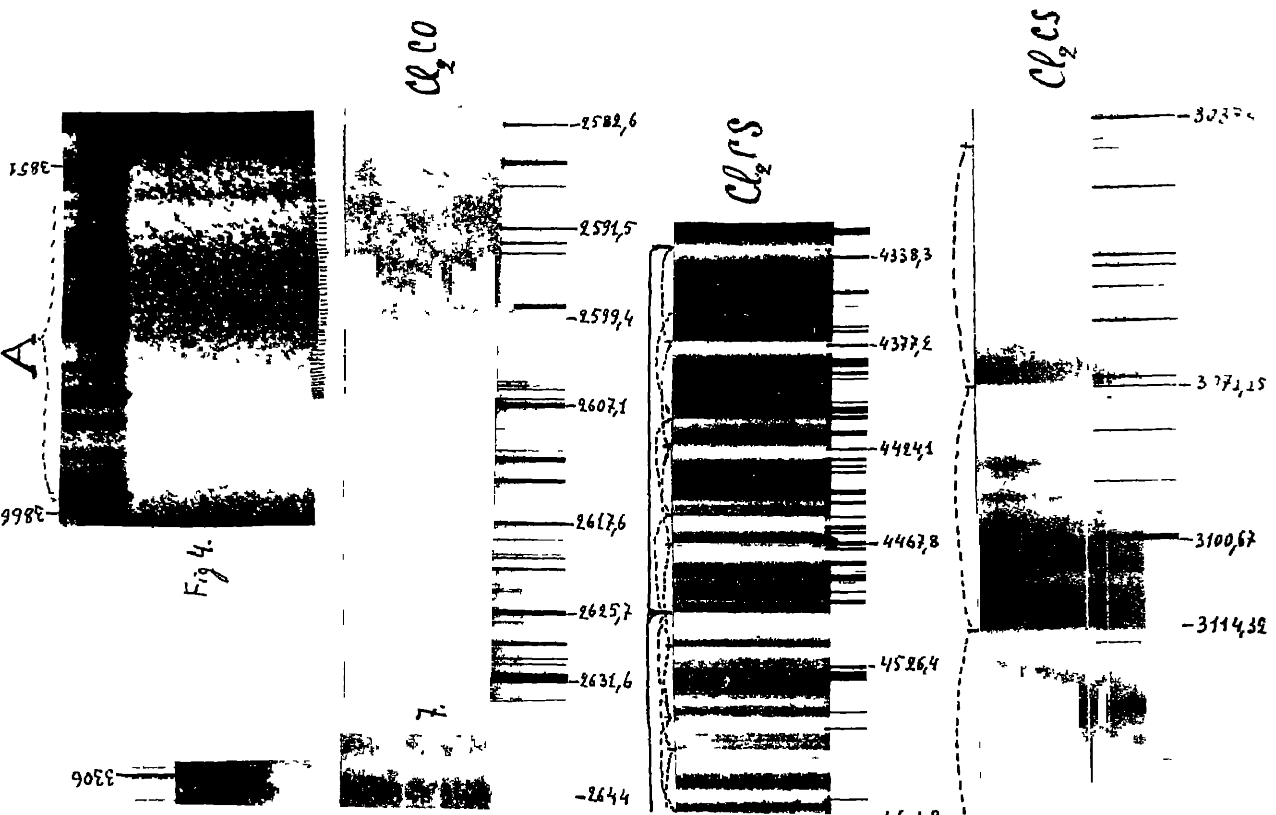
L'étude des spectres a permis de déterminer les lois de mouvement des molécules et des atomes Une loi générale domine ces mouvements : pour les molécules normales ou faiblement activées, les mouvements de rotation de la molécule et de vibration des atomes sont quantifiés. Lorsque l'activation dépasse une première limite, les mouvements de rotation cessent d'être quantifiés, seules les vibrations atomiques le sont encore. Nous admettons que dans ce cas la durée de vie des molécules activées est du même ordre de grandeur que la durée de rotation. Pour une activation encore plus forte, dépassant une seconde limite, les vibrations cessent aussi d'être quantifiées. Ces deux limites ont une signification physique. A la première correspond un changement de la molécule · la distance des atomes est augmentée, les liaisons entre eux sont relâchées et la molécule devient chimiquement plus active, nous disons que la molécule se trouve dans *un état de prédissociation*. La deuxième limite correspond au potentiel de résonnance, c'est à ce moment qu'un flux d'électrons donne lieu à des chocs non élastiques avec les molécules.

L'analyse de la structure des spectres donne un moyen de mesure du moment d'inertie des molécules et des distances entre les atomes. Tous les cas étudiés jusqu'ici montrent que, dans les molécules, les atomes sont plus rapprochés entre eux que dans les cristaux.

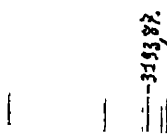
La valeur du moment électrique d'une molécule, le degré de symétrie, déterminé par les rayons X, la grandeur du moment d'inertie et les distances entre les atomes, déduites de l'étude du spectre, la fréquence pour laquelle la molécule passe à l'état de prédissociation, constituent un ensemble de *grandeurs fondamentales*, que l'on doit déterminer pour chaque molécule et prendre comme base pour construire un modèle de la molécule

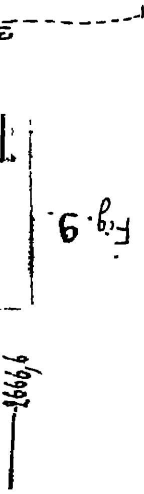
Il y a là un champ immense encore inexploré qui s'ouvre aux chercheurs ; l'harmonie des différentes données qui se coordonnent entre elles est très belle, la connaissance du monde des infiniment petits se trouve approfondie et provoque en nous un plaisir esthétique qui contribue pour une large part à augmenter notre idéalisme.

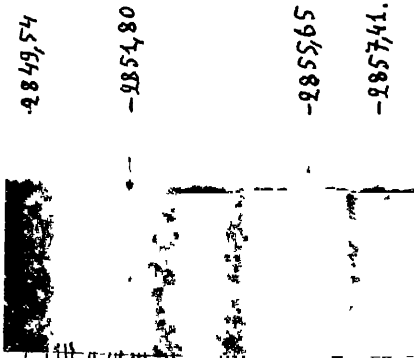



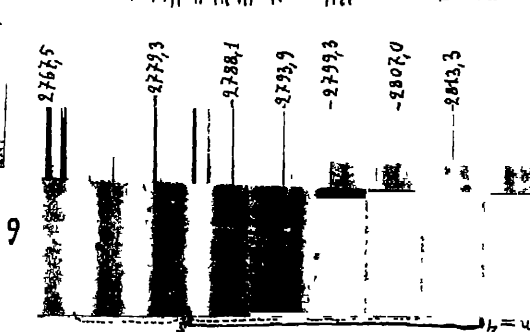



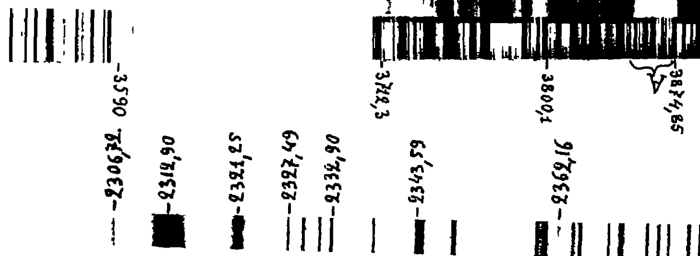
Cl2CO
2582,6
2591,5
2599,4
2607,1
2617,6
2625,7
2631,6
2644
Cl2CS
4338,3
4377,2
4424,1
4467,8
4526,4
Cl2CS
3371,15
3100,67
3114,32
3851
3866
A
Fig 4.
7.
3306
H2


3193,87.


Fig. 9.
2666,6
Fig 10.


2849,54
2851,80
2855,65
2857,41.
Fig. 8.
Cl_2CO


2684,8
2767,5
2779,3
2788,1
2793,9
2799,3
2807,0
2813,3
6
n = 4
Fig 5
Cl_2O


3590
3712,3
3800,1
3874,85
A
$CH_2=CH.COH$
Fig 3
Fig 2.
2306,32
2312,90
2321,25
2327,49
2332,90
2343,59
2362,16
Fig. 1.



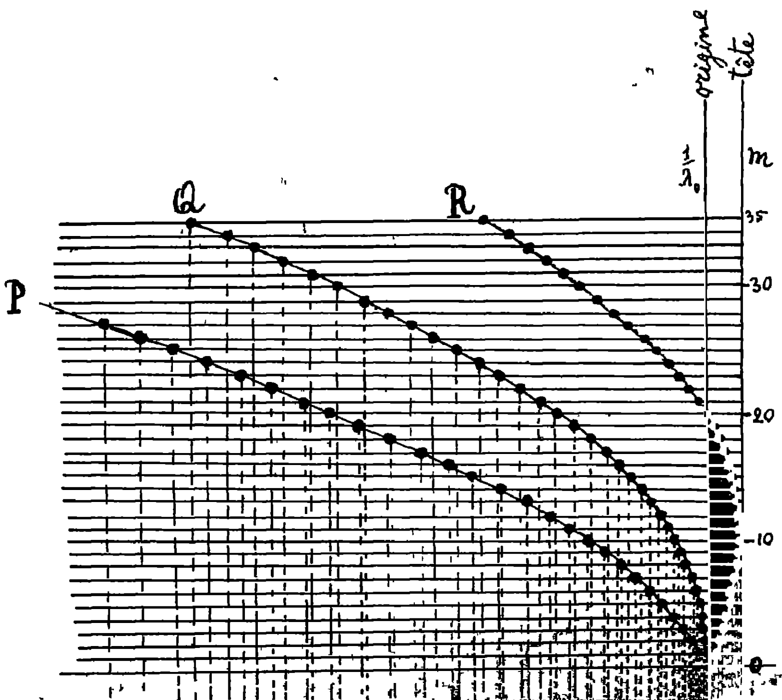


Fig. 11.

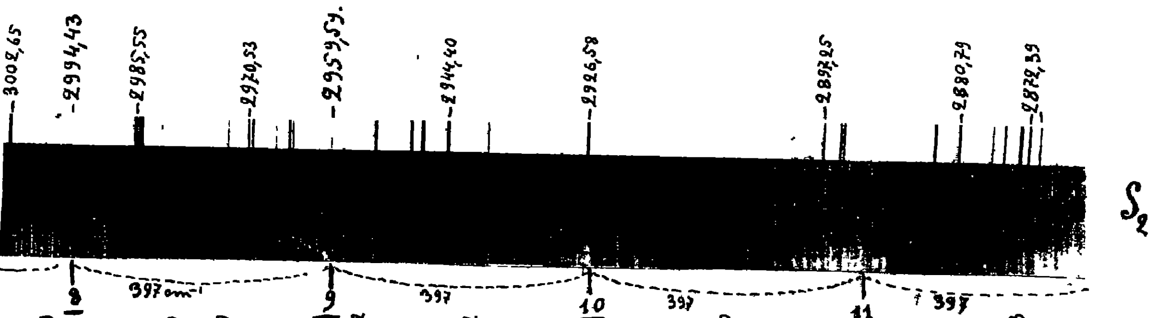


Fig. 12.

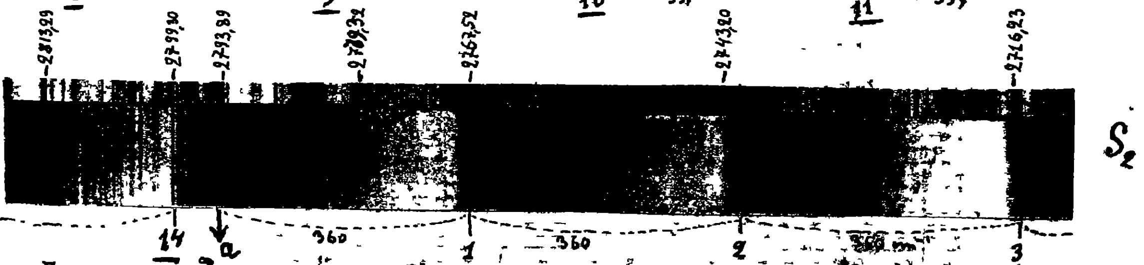


Fig. 13.

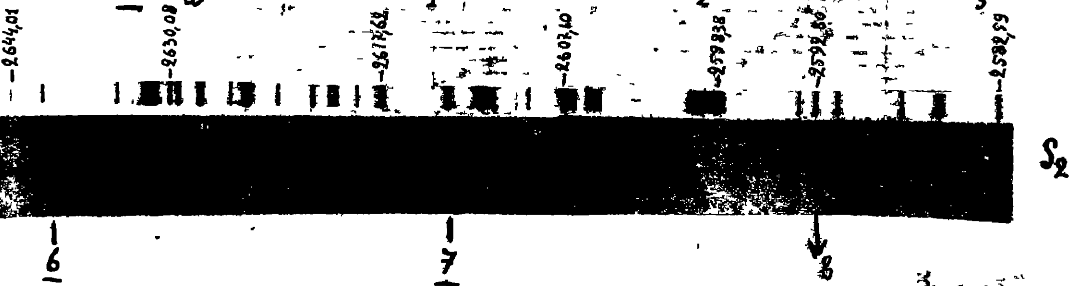


Fig. 14.



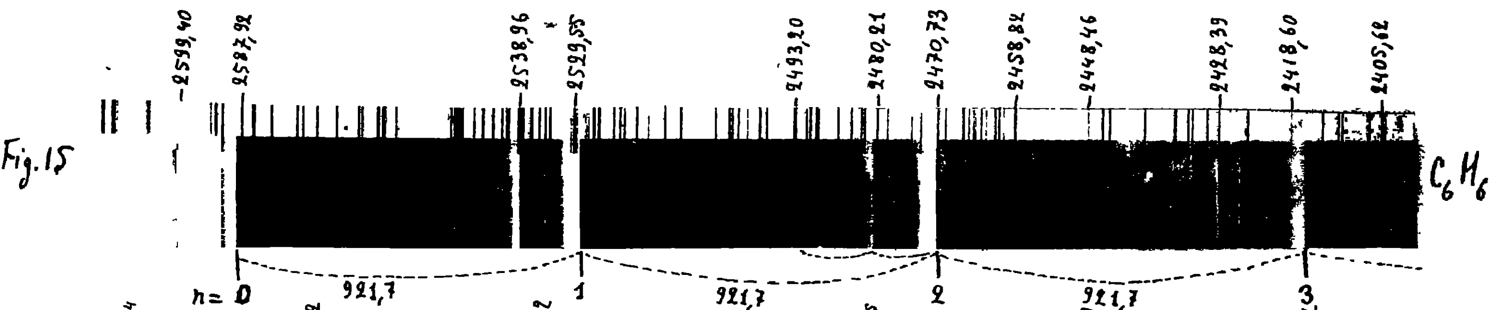



Fig. 15

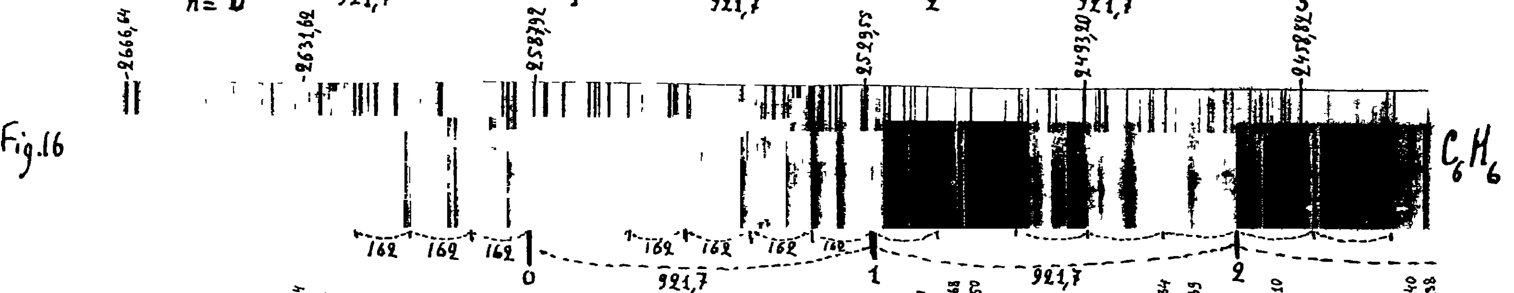


Fig. 16

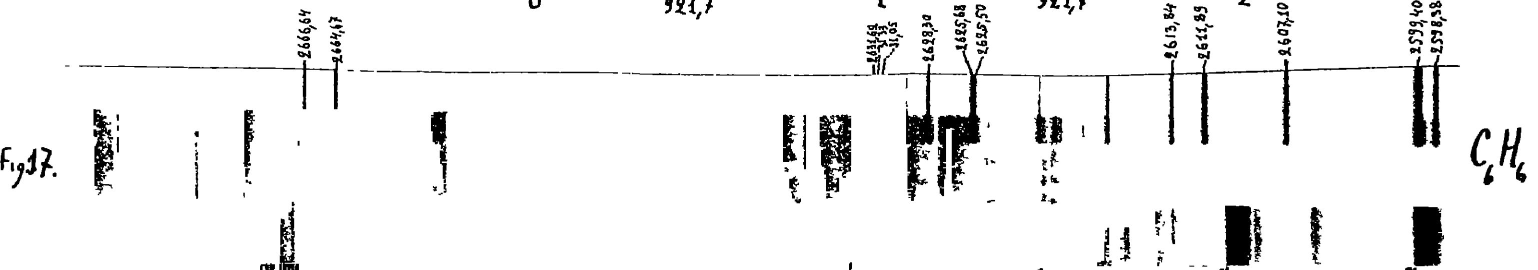
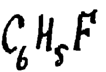


Fig. 17.



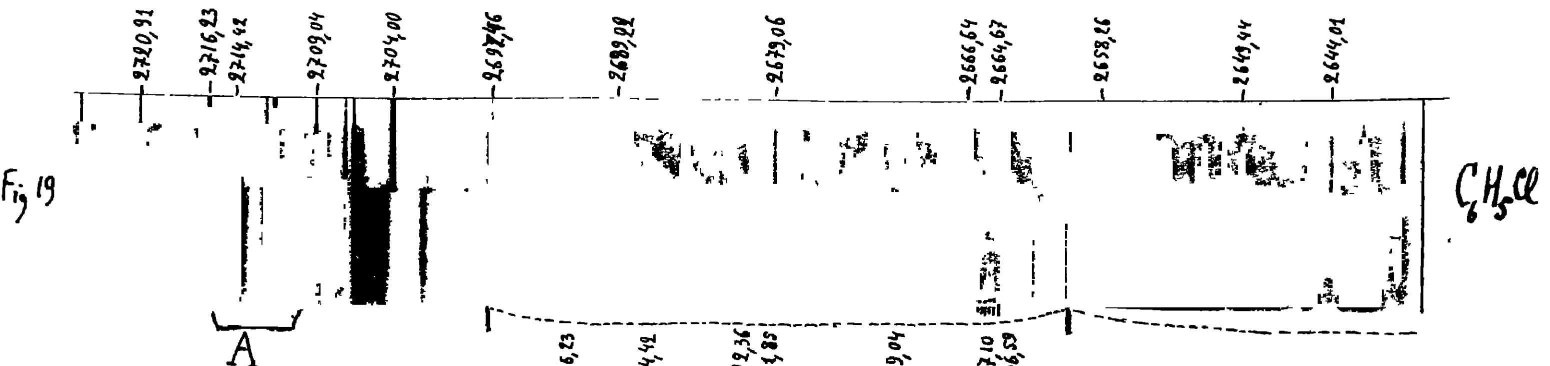
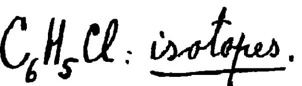


Fig. 18.

Fig 19



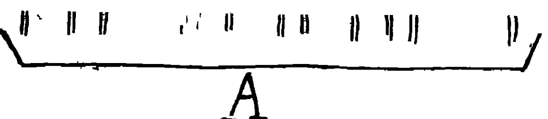


Fig. 20.

C_6H_5Cl : <u>isotopes</u>.

TABLE DES MATIÈRES

Pages
Introduction 1
Chapitre I — *Formules de constitution et structure de la molécule de benzène* 3
Chapitre II. — *Polarité des molécules* 10
Introduction 10
1re étape. Langevin 1910 Anisotropie des molécules . . . 11
2e étape Debye 1912 Dipôles 16
3e étape Born et Heisenberg, 1923 Déformabilités des ions . . 26
Energie potentielle des molécules 32
Molécules triatomiques 34
Mouvements de vibration des atomes dans une molécule 36
Chapitre III — *Structure des molécules déterminée par les rayons X*. 40
Chapitre IV. — *Structure des molécules déduite des spectres d'absorption* 48
Constitution chimique et absorption 48
Mécanisme de l'absorption 50
Détermination thermique de l'énergie de rotation et de vibration . 53
Spectre de rotation moléculaire 55
Spectre de vibration des atomes 58
Spectres d'absorption des rayons visibles et ultraviolets. Energie d'origine électronique 65
Formule générale des spectres d'absorption 71
Chapitre V. — *Etat de prédissociation des molécules* . . . 82
Spectre d'absorption de la vapeur d'acroléine 85
Spectre d'absorption de la vapeur de phosgène 88
Spectre d'absorption de la vapeur de triophosgène . . 90
Spectre d'absorption de la vapeur de soufre Etat de prédissociation des molécules de soufre 92
Résultats généraux 97
Chapitre VI. — *Structure des molécules de benzène et de ses dérivés* 104
Formule polaire du benzène 104
Spectre d'absorption du benzène 108
Spectres d'absorption du fluorure et du chlorure de benzène Existence des isotopes du chlorure 112
Fluorescence et luminescence de la vapeur de benzène 114
Modèle de la molécule de benzène. 115
Molécule de naphtalène 118
Conclusions générales 121